Band 135 März 1954 Heft 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY MAY 10 '54

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

INHALT

Aus dem Instituto Nacional de Tecnologia Divisão de Electricidade e Medidas Electrices, Rio de Janeiro

Kegel, G., Elektro-mechanische Analogien (mit 9 Abb.) 125

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Lautsch, W., R. Wiechert und H. Lehmann, Tosyl- und Mesyl-Derivate der Cyclodextrine (I) (mit 1 Abb.) 134

Aus dem photochemischen Forschungs-Laboratorium Vác, Ungarn

Evva, F., Über die Lichtstreuung von solvatisierten Kolloidteilchen II [Der Einfluß der Ladung der Silberchloridteilchen auf die abschirmende Wirkung der Schutzkolloidhülle in Silberchloridhydrosolen] (mit 3 Abb.) . 136

Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun (India)

Narayanamurti, D. and B. K. Handa, Rheology of Adhesives [Part I] (with 10 figures) 140

Aus dem Privatlaboratorium Dr. R. Köppen, Bad Salzuflen, in Anlehnung an das Tierzucht-Institut der Universität Kiel

Köppen, R., Über eine neue Adsorptions-Analyse für Carotine in Blattgrün-Farbstoffen (mit 4 Abb.) 150

From the Chemical Examiner's Research Laboratory, Agra, India

Tewari, S. N., Analysis of Inorganic Compounds by Paper Chromatography [Part II The Separation and Detection of Mercury, Silver and Lead] 159

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Debrecen (Ungarn)

Imre, L., und J. Nagy, Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktionskinetik [Teil II: Kinetik der isothermischen Umkristallisation in heterodispersen Systemen] (mit 6 Abb) 161

Baum, E. (Oberwil-Zug, Schweiz), Über den Temperaturkoeffizienten der Viskosität von Flüssigkeiten [I. Mitteilung] (mit 1 Abb.) . 176

Aus dem Kolloid-Laboratorium der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka, Japan

Sata, N. und Y. Harisaki, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Emulsionspolymerisation von Vinylazetat II [Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf Kolloide] (mit 7 Abb.) 182

Wissenschaftliche Kurzberichte

Chemical Examiner's Research Laboratory Agra, India

Tewari, S. N, Two-dimensional Horizontal Migration Paper Chromatography [a new technique] (with 2 figures) 186

Referate 187

Berichtigung

Brauer, P. (Mosbach) und F. H. Müller (Marburg), Über die Temperaturerhöhung in der Fließzone während der Kaltverstreckung (Kolloid-Z. **135**, 65–67, 1954, Nr. 2) . . . 188

Autorenregister 189

Sachregister 193

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopft, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 135 März 1954 Heft 3

Aus dem Instituto Nacional de Tecnologia Divisão de Electricidade e Medidas Electrices, Rio de Janeiro

Elektro-mechanische Analogien

Von Günter Kegel

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Dezember 1953)

Die formale Identität der Grundgleichungen mechanischer und elektrischer Schwingungssysteme hat schon viele Autoren zur Aufstellung von Analogien zwischen mechanischen und elektrischen Systemen geführt. Einige dieser Arbeiten betrachten das Problem vom allgemeintheoretischen Standpunkt: die Mehrzahl hat jedoch ein praktisches Ziel im Auge. Meist handelt es sich darum, für ein verhältnismäßig unübersichtliches (komplexes) mechanisches System ein elektrisches Analogon aufzustellen, das übersichtlicher und leichter zu behandeln ist. So hat Hecht (1) in seiner Theorie linearer mechanischer Systeme die Möglichkeit elektrischer Analogien ausführlich behandelt und für die Lösung praktischer Probleme herangezogen.

Das Aufstellen eines elektrischen Systems, das einem mechanischen formal äquivalent (analog) ist, ist gleichbedeutend mit der Konstruktion eines elektrischen Modells. Solche Modelle sind neuerdings besonders zum Studium des Verhaltens viskoelastischer Körper in großem Maße verwendet worden. Nachdem schon Whitehead (2) und Pelzer wesentliche Punkte diskutierten, haben besonders Alfrey (3) und Mitarbeiter zahlreiche Modelle berechnet. Auch Roscoe (4) sowie Klein und Jenkel (5) haben Analogien gebraucht, um das Verhalten mechanischer Modelle zu untersuchen. Schließlich hat man auch wirklich konstruierte elektrische Modelle benutzt, deren Verhalten unter verschiedenen Bedingungen experimentell untersucht, und die Ergebnisse in die Mechanik zurückübersetzt. Untersuchungen dieser Art sind von Stambaugh (6) durchgeführt worden. Wie aber schon die Diskussion, die der Hechtschen Arbeit (7) folgte, zeigt, besteht keineswegs Einigkeit über die Grundlagen des Problems. Verschiedene Autoren betrachten immer noch verschiedene Analogien als die richtigen. Es ist Ziel der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, welche Analogien formal möglich sind, und diese dann in einem Schema zusammenzufassen. Dabei wird sich ergeben, wie dies ja schon von Hecht betont wurde, daß es gar keine richtigen oder falschen Analogien gibt, sondern nur zweckmäßige und unzweckmäßige oder auch weitergehende und beschränkte. Welche der möglichen Analogien gewählt wird, hängt dann weitgehend von praktischen Gesichtspunkten ab.

Wir wollen uns in dieser Arbeit darauf beschränken, nur die Modelle in Betracht zu ziehen, die aus den drei einfachsten elektrischen bzw. mechanischen Elementen aufgebaut sind. Dabei wird sich zeigen, daß wir zwar immer einem mechanischen Modell durch eine Analogie ein elektrisches zuordnen können, aber nicht umgekehrt.

1. Die Bauelemente der elektrischen und mechanischen Modelle

In Tabelle 1 führen wir die einzelnen mechanischen und elektrischen Elemente,

Tabelle 1

Die Bauelemente der elektrischen und mechanischen Modelle

Element	Symbol	Charakteristische Gleichung	
Selbstinduktivität	L	$U = L\frac{dJ}{dt}$	$J = \frac{1}{L}\int U dt$
Kapazität	C	$U = \frac{1}{C}\int J dt$	$J = C\frac{dU}{dt}$
Widerstand	R	$U = RJ$	$J = \frac{U}{R}$
Masse	M	$F = M\frac{dv}{dt}$	$v = \frac{1}{M}\int F dt$
Feder	K	$F = K\int v dt$	$v = \frac{l}{K}\frac{dF}{dt}$
Dämpfungselement	A	$F = Av$	$v = \frac{F}{A}$

die wir in Betracht ziehen wollen, mit ihren Symbolen und charakteristischen Gleichungen an. Dabei ist:

U die elektrische Spannung an den Enden des Elements,
J der Strom, der das Element durchfließt,
F der Druck oder Zug, der über die Endpunkte auf das Element ausgeübt wird,
v die Geschwindigkeit, mit der sich die Endpunkte des Elements nähern, also die Verformungsgeschwindigkeit des Elements. Wir werden diese Geschwindigkeit auch als Schrumpfungs- oder Dehnungsgeschwindigkeit bezeichnen.

In einem Modell sollen F und v nur eine Richtung haben, so daß sie durchweg als skalare Größen betrachtet werden können.

Eine Besprechung der einzelnen Elemente erübrigt sich, teils weil sie allgemein bekannt sind, teils weil sie am besten eben nur durch ihre charakteristische Gleichung beschrieben werden, die wir angeführt haben. Diese Gleichungen haben wir nur unter Benutzung von U und J bzw. v und F hingeschrieben, weil diese Funktionen eine zentrale Stellung einnehmen.

Zu dem Element „Masse" müssen wir noch einige Erläuterungen geben. Damit wir die Definition von v und F, die wir weiter oben angegeben haben, aufrecht erhalten können, werden wir zwei „Endpunkte" der Masse einführen. Als einen Endpunkt werden wir irgendeinen Punkt der Masse, etwa ihren Schwerpunkt, wählen, während der andere Endpunkt ein fester Punkt sein soll, der auf der Geraden liegt, auf der sich die Masse bewegt. Wir haben das im Symbol der Masse angedeutet, indem wir unter dem Quadrat, das die Masse darstellt, nicht gleich den senkrechten Strich angesetzt haben, sondern einen kleinen Zwischenraum gelassen haben. Wir wollen damit andeuten, daß die Masse nur am oberen Ende festsitzt; der unterhalb des Quadrates gezeichnete senkrechte Strich muß zu einem festen Punkt führen.

2. *Aufbau und Berechnung elektrischer und mechanischer Modelle*

Wir betrachten zunächst ein elektrisches Modell (Abb. 1). Um die Spannungen und Ströme an den verschiedenen Punkten zu berechnen, müssen wir ein Gleichungssystem aufstellen, das einmal die charakteristischen Gleichungen der einzelnen Elemente enthält und zum anderen aus den Kirchhoffschen Gleichungen für die Maschen und Knoten gebildet ist. Vor der Aufstellung der Gleichungen erweist es sich als zweckmäßig, an den einzelnen Elementen und an der Spannungsquelle die positive Stromrichtung durch einen Pfeil zu markieren. Wenn wir noch die Ströme in den einzelnen Zweigen mit $J_1 \ldots J_5$ bezeichnen erhalten wir Abb. 2.

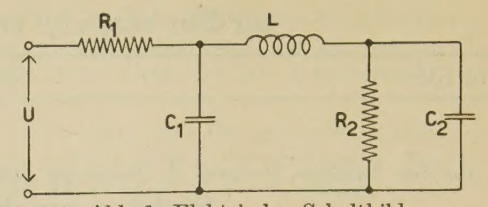


Abb. 1. Elektrisches Schaltbild

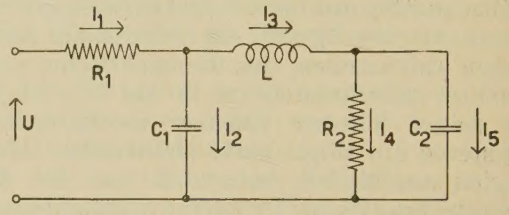


Abb. 2. Elektrisches Schaltbild mit Zählpfeilen

Das Gleichungssystem, das wir etwa zur Berechnung von J_5 benötigen, kann jetzt aufgestellt werden, es lautet

$$
\begin{aligned}
U &= J_1 R_1 + \frac{1}{C_1}\int J_2\,dt,\\
0 &= L\frac{dJ_3}{dt} + R_2 J_4 - \frac{1}{C_1}\int J_2\,dt,\\
0 &= \frac{1}{C_2}\int J_5\,dt - R_2 J_4, \qquad [1]\\
0 &= J_2 + J_3 - J_1,\\
0 &= J_4 + J_5 - J_3.
\end{aligned}
$$

Wir haben hier in den Maschengleichungen die einzelnen Spannungsabfälle mit Hilfe der charakteristischen Gleichungen auf die Ströme zurückgeführt.

Wir gehen jetzt über zu den mechanischen Modellen. Wir erhalten ein mechanisches Modell, indem wir mechanische Elemente an ihren Endpunkten durch trägheitslose, starre Stangen derart miteinander verbinden, daß die verbundenen Punkte jederzeit die gleiche Geschwindigkeit haben. Diese Bedingung schließt zum Beispiel eine gelenkige Verbindung zwischen Element und Stange aus. Wir erinnern noch an die anfangs gestellte Be-

dingung, daß die Geschwindigkeiten und die Spannungen alle dieselbe Richtung haben sollen.

Als Beispiel betrachten wir das in Abb. 3 angegebene Modell. Zwischen den Punkten

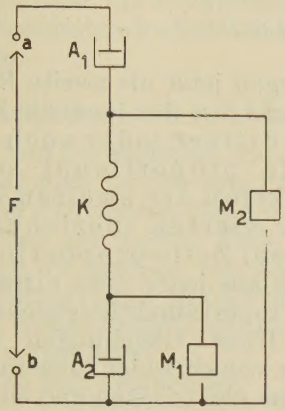


Abb. 3. Mechanisches Schaltbild

a und b soll eine Druckspannung F herrschen. Wir führen zunächst wieder Zählpfeile ein, wie wir es beim elektrischen Modell getan haben. Die Richtung der Zählpfeile soll so sein, daß an den Elementen nach oben gerichtete Pfeile Zugspannungen oder Dehnungen und nach unten gerichtete Pfeile Druckspannungen oder Schrumpfungen bedeuten. Bei den mechanischen Spannungsquellen soll es jedoch so sein, daß nach oben gerichtete Pfeile Druckspannungen oder Dehnungen und nach unten gerichtete Pfeile Zugspannungen oder Schrumpfungen bedeuten.

Die Orientierung der Pfeile, wenigstens an den Elementen, ist natürlich willkürlich, da zunächst nicht bekannt ist, welche Elemente Zug- und welche Druckspannungen unterworfen sind; daher werden wir im Endresultat mitunter negative Zugspannungen (Druckspannungen) erhalten, die als Druckspannungen (Zugspannungen) anzusehen sind. Analoges gilt für die Schrumpfungen und Dehnungen.

Durch Einzeichnen der Zählpfeile erhalten wir Abb. 4. Wir haben auch an jedem Element die Spannungen und Geschwindigkeiten angeschrieben.

Um jetzt das Gleichungssystem aufstellen zu können, dessen Lösung uns die Deformation des Modells gibt, müssen wir die Kirchhoffschen Sätze auf das mechanische Modell anwenden. Zunächst gilt für jede der trägheitslosen Verbindungsstangen

$$\Sigma_i F_i = 0, \qquad [2]$$

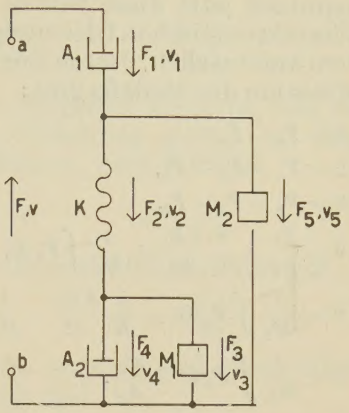


Abb. 4. Mechanisches Schaltbild mit Zählpfeilen

das heißt: Die Summe der auf eine Stange ausgeübten Kräfte ist gleich Null. Die Kräfte sind in diesem Fall die Spannungen; sie sollen mit positivem Vorzeichen in die Summe eingehen, wenn der zugehörige Zählpfeil auf die Stange zu gerichtet ist, im anderen Falle sollen sie mit negativem Vorzeichen in die Summe eingehen. Für mechanische Modelle gilt die Maschenregel in folgender Form:

$$\Sigma_i v_i = v, \qquad [3]$$

Hier ist v_i die Dehnungs- bzw. Schrumpfungsgeschwindigkeit von den Elementen, die beim Durchlaufen einer geschlossenen Masche angetroffen werden. v ist die Schrumpfungs-(Dehnungs)-Geschwindigkeit der „Spannungsquelle". Je nachdem die Zählpfeile an den Elementen und an der Spannungsquelle im Durchlaufungssinn zeigen oder ihm entgegengesetzt sind, müssen die Geschwindigkeiten mit positivem oder negativem Vorzeichen in die Formel eingehen.

Die Gleichungen [2] und [3] weisen einen kleinen Unterschied auf: Der Beitrag der „Spannungsquelle" erscheint in [2] positiv auf der linken Seite der Gleichung, jedoch in [3] positiv auf der rechten. Der Unterschied rührt offenbar von unserer (willkürlichen) Orientierung des Zählpfeiles an der Spannungsquelle her. Man findet nun, daß die Substitution $v = U$; $F = J$ die Gl. [2] und [3] in die Kirchhoffschen Gleichungen überführt. Wir möchten nicht so verstanden werden, als wenn wir durch die angegebene Orientierung des Zählpfeiles a priori eine spezielle Analogie befürworteten. Wir halten — wie schon gesagt — die Orientierung des Zählpfeiles für absolut willkürlich.

Wir benutzen jetzt diese beiden Regeln und die charakteristischen Gleichungen, um das System aufzustellen, dessen Lösung uns die Deformation des Modells gibt:

$$\begin{aligned} 0 &= F_1 - F, \\ 0 &= F_1 - F_2 - F_3, \\ 0 &= F_2 - F_3 - F_4, \\ v &= \frac{F_1}{A_1} + \frac{1}{K}\frac{dF_2}{dt} + \frac{1}{M_1}\int F_3\,dt, \\ 0 &= \frac{1}{M_2}\int F_5\,dt - \frac{1}{K}\frac{dF_2}{dt} - \frac{1}{M_1}\int F_3 dt, \\ 0 &= \frac{1}{M_1}\int F_3\,dt - \frac{F_4}{A_2}. \end{aligned} \qquad [4]$$

Wir sind somit imstande, für jedes gegebene F oder jedes gegebene v die Deformation des Modells zu finden.

Bevor wir diesen Absatz schließen, wollen wir noch auf die Ausnahmestellung hinweisen, die die Masse in den mechanischen Modellen einnimmt. Wir haben gesehen, daß ein Endpunkt der Masse stets ein fester Punkt sein muß, so daß seine Geschwindigkeit gleich Null ist. Wenn wir daher mehrere Massen in einem Modell haben, müssen wir sie immer als einpolig zusammengeschaltet ansehen. Für Modelle, wo das bereits der Fall ist, zum Beispiel bei dem Modell der Abb. 3, ist das natürlich belanglos. Andere Modelle, bei denen zwei oder mehrere Massen auftreten, die nicht alle einpolig miteinander verbunden sind, sind jedoch aus diesem Grunde nicht physikalisch realisierbar. So kann es passieren, daß wir zu einer gegebenen elektrischen Schaltung formal eine mechanische analoge finden können, ohne daß diese physikalisch herstellbar ist.

3. Die Analogien

Wir können jetzt die Analogien aufstellen. Wir werden sagen, daß eine mechanische Schaltung einer elektrischen analog ist und umgekehrt, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

1. Jedem Element der mechanischen Schaltung entspricht ein Element der elektrischen Schaltung und umgekehrt.

2. Wir betrachten ein elektrisches Element mit dem Spannungsabfall U und dem Strom I, sowie das ihm zugeordnete mechanische Element mit der Druckspannung F und der Schrumpfungsgeschwindigkeit v. Aus diesen vier Funktionen bilden wir das folgende Schema

$\int J\,dt$	J	$\frac{dJ}{dt}$	
$\int U\,dt$	U	$\frac{dU}{dt}$	
$\int F\,dt$	F	$\frac{dF}{dt}$	[5]
$\int v\,dt$	v	$\frac{dv}{dt}$	

Wir verlangen jetzt als zweite Bedingung: Eine Funktion der ersten Zeile soll einer der dritten (oder auch der vierten) Zeile proportional sein, und eine Funktion der zweiten Zeile soll einer der vierten (beziehungsweise der dritten) Zeile proportional sein. Es soll also aus jeder Zeile eine Funktion in den Proportionalitätsgleichungen erscheinen. Diese Gleichungen sollen für jedes Paar von einander zugeordneten Elementen einer elektrischen und einer mechanischen Schaltung gelten. Die durch die Gleichungen zugeordneten Funktionen werden wir als einander analog bezeichnen.

Als Beispiele für Analogien führen wir die beiden meistgebrauchten Fälle an:

a) Dem elektrischen Strom entspricht die mechanische Spannung, der elektrischen Spannung die Verformungsgeschwindigkeit. Es ist also

$$\begin{aligned} J &\sim F \\ U &\sim v \end{aligned} \qquad [6]$$

b) Dem elektrischen Strom entspricht die Verformungsgeschwindigkeit, der elektrischen Spannung die mechanische Spannung:

$$\begin{aligned} J &\sim v \\ U &\sim F \end{aligned} \qquad [7]$$

Es erscheint zunächst, daß die Definition, die wir oben gegeben haben, zu weit gespannt ist, gibt es doch 162 Möglichkeiten für die Zuordnung von Funktionen. Es zeigt sich jedoch, daß nicht alle diese Zuordnungen zu einer Analogie führen, andererseits können verschiedene Zuordnungen zu derselben Analogie führten. So verlangt eine Analogie zwischen J und F offenbar auch, daß $\frac{dJ}{dt}$ und $\frac{dF}{dt}$ einander analog sind und ebenso $\int J dt$ und $\int F dt$.

Schließlich müssen wir noch darauf hinweisen, daß nach der angegebenen Definition der Analogien nicht immer Proportionalität zwischen mechanischer und elektrischer Energie besteht. Die von einem mechanischen Element aufgenommene Energie ist also nicht notwendigerweise

der Energie proportional, die von dem elektrischen Element aufgenommen wird, das dem mechanischen zugeordnet ist. Wir wollen auf diese Frage hier noch nicht näher eingehen, wir bemerken nur, daß die beiden im Beispiel angegebenen Analogien die einzigen sind, die Proportionalität zwischen mechanischer und elektrischer Energie bringen.

4. Vollständige strukturerhaltende Analogien

Wir betrachten zunächst die erste Gruppe von Analogien, bei der eine Funktion der ersten einer der dritten Zeile und eine der zweiten einer der vierten Zeile analog ist. Wir werden die Gruppe von Analogien als strukturerhaltend bezeichnen, müssen jedoch die Erläuterung dieses Begriffes vorerst noch verschieben.

Als ersten Fall nehmen wir

$$\int J\,dt \sim \int F\,dt \qquad [8]$$

oder, indem wir den im allgemeinen nicht dimensionslosen Faktor a einführen,

$$\int J\,dt = a \int F dt; \qquad [9]$$

Gleichzeitig können wir die beiden Möglichkeiten

$$J = a\,F \qquad [10]$$

und

$$\frac{dJ}{dt} = a\,\frac{dF}{dt} \qquad [11]$$

miterledigen. Die zweite Analogiegleichung sei

$$\int U\,dt \sim \int v\,dt \qquad [12]$$

oder mit dem Faktor β

$$\int U\,dt = \beta \int v\,dt, \qquad [13]$$

wobei die beiden Fälle

$$U = \beta\,v,$$
$$\frac{dU}{dt} = \beta\,\frac{dv}{dt} \qquad [14]$$

miteingeschlossen sind. Wir können also für diese Analogie schreiben

$$J = a\,F, \qquad [15]$$
$$U = \beta\,v.$$

Wir fragen jetzt nach den Relationen, die zwischen den Werten von den elektrischen und mechanischen Elementen bestehen, die einander zugeordnet sind. Aus der charakteristischen Gleichung für den Widerstand

$$U = R\,J \qquad [16]$$

folgt durch Substitution von U und J durch die Gleichung [15]

$$\beta\,v = R\,a\,F$$

oder

$$F = \frac{\beta}{a\,R}\,v. \qquad [17]$$

Das mechanische Element, das einer derartigen Gleichung genügt, ist das Dämpfungselement. Sein Wert ist

$$A = \frac{\beta}{a\,R}. \qquad [18]$$

Für die Selbstinduktivität gilt

$$U = L\,\frac{dJ}{dt} \qquad [19]$$

Für das zugeordnete mechanische Element gilt also

$$\beta\,v = L\,a\,\frac{dF}{dt}$$

oder

$$F = \frac{\beta}{a\,L}\int v\,dt. \qquad [20]$$

Also muß jeder Selbstinduktivität eine Feder zugeordnet sein nach der Formel

$$K = \frac{\beta}{a\,L}. \qquad [21]$$

Jeder Kapazität C schließlich ist eine Masse M zugeordnet nach der Formel

$$M = \frac{\beta}{\alpha}\,C. \qquad [22]$$

Um nun zu einer gegebenen elektrischen Schaltung die analoge mechanische zu finden, gehen wir von der Maschengleichung für elektrische Schaltungen aus

$$\sum_i U_i = U. \qquad [23]$$

Durch Substitution von U_i durch βv_i erhalten wir die Maschengleichung für mechanische Schaltungen

$$\sum_i v_i = v. \qquad [24]$$

Ebenso stellt man fest, daß die Knotengleichung der elektrischen Schaltung in die der mechanischen übergeht. Dies erleichtert das Umschreiben einer elektrischen Schaltung in eine mechanische; denn Maschen können in Maschen und Knoten können in Knoten transformiert werden. Die Struktur der Schaltung braucht also nicht geändert zu werden, man hat lediglich die elektrischen Elemente durch die entsprechenden mechanischen zu ersetzen. (Wir gehen hier nicht auf die Frage ein, ob die Struktur der Schaltung erhalten bleiben muß. Dies käme darauf hinaus, zu fragen, ob zwei äquivalente Schaltungen gleichzeitig einer dritten analog sein können. Es scheint, daß dies nicht immer der Fall ist.)

Man sieht also, daß die Struktur sicherlich immer erhalten bleiben kann, wenn eine Funktion der ersten Zeile im Schema [5] einer der dritten Zeile analog ist. Aus diesem Grunde bezeichnen wir diese Analogien als strukturerhaltend.

5. Unvollständige strukturerhaltende Analogien

Wir gehen zu einer anderen Analogie über. Wir nehmen an

$$\int J\,dt \sim \int F\,dt, \qquad [25]$$

also

$$J \sim F \qquad [26]$$

oder

$$J = \alpha F \qquad [27]$$

und

$$\int U\,dt \sim v \qquad [28]$$

oder äquivalent damit

$$U \sim \frac{dv}{dt}; \qquad [29]$$

also

$$U = \beta \frac{dv}{dt}. \qquad [30]$$

Man erhält durch denselben Prozeß, den wir im ersten Beispiel angewandt haben, die folgende Zuordnung

Masse ←→ Widerstand

$$M = \frac{\beta}{\alpha R}, \qquad [31]$$

Dämpfungselement ←→ Spule

$$A = \frac{\beta}{\alpha}\,\frac{1}{L}. \qquad [32]$$

Dagegen findet man, daß dem Kondensator kein mechanisches Element zugeordnet werden kann; das entsprechende Element hätte der folgenden charakteristischen Gleichung zu genügen

$$F \sim \frac{d^2v}{dt^2} \qquad [33]$$

Auch die Feder hat kein elektrisches Analogon; denn keines der elektrischen Elemente erfüllt die Gleichung

$$U \sim \frac{d^2J}{dt^2}. \qquad [34]$$

Wir werden aus diesem Grund die obige Analogie und ähnliche als unvollständige bezeichnen; sie ganz zu verwerfen, haben wir keinen Grund, da sie immer noch gestatten, zu gewissen elektrischen Schaltungen, die zum Beispiel nur Spulen und Widerstände enthalten, eine mechanische analoge zu finden. Eine unvollständige Analogie wird zum Beispiel von Burgers (8) angewandt.

Da auch diese Analogie strukturerhaltend ist, gilt für das Umzeichnen einer elektrischen in eine mechanische Schaltung das beim ersten Beispiel gesagte.

6. Triviale und fehlende Analogien

Wir wollen noch ein drittes Beispiel einer Analogie betrachten, und zwar soll in diesem Fall gelten:

$$J = \alpha F,$$
$$\int U dt = \beta \frac{dv}{dt}. \qquad [35]$$

Man kann zeigen, daß in diesem Fall lediglich die Induktivität L ein Analogon besitzt, die Masse. Die Umrechnungsformel lautet

$$M = \frac{\beta}{\alpha} L \qquad [36]$$

Alle anderen mechanischen und elektrischen Elemente besitzen kein Analogon. Wir werden daher diese Art von Analogien als triviale bezeichnen.

Schließlich wollen wir noch zeigen, daß nicht alle möglichen Kombinationen der Funktionen aus dem Schema [5] zu einer Analogie führen. Wenn wir zum Beispiel verlangen

$$\int J\,dt \sim \frac{dF}{dt},$$
$$\frac{dU}{dt} \sim \int v\,dt, \qquad [37]$$

so stellen wir fest, daß keinem elektrischen Element ein mechanisches zugeordnet werden kann. Die Bedingung 1 ist also niemals erfüllt, daher führt die obige Zuordnung zu keiner Analogie.

In der Tabelle 2 geben wir eine Übersicht über alle vollständigen und unvollständigen strukturerhaltenden Analogien.

7. Analogien, bei denen die Struktur nicht-erhalten bleibt

Wir gehen jetzt zu der zweiten Gruppe von Analogien über, die wir als nicht-strukturerhaltend bezeichnen. Man kann diese Analogien auf einfache Weise aus denen der ersten Gruppe erhalten. Wir nehmen an, daß zu einem gegebenen elektrischen Schaltbild das duale gezeichnet sei.

Es seien zwei Schaltungen S und T gegeben, die aus den Elementen s_i und t_i aufgebaut sind. Jedem Element s_i soll jetzt ein Element t_i zugeordnet sein, derart daß für alle i (also für alle Elemente) Strom am

Tabelle 2

Strukturerhaltende Analogien

Nr.	Analoge Funktionen		Zugeordnete Elemente	Bemerkungen
1	$J = \alpha F$	$U = \beta v$		*)
2	$J = \alpha \frac{dF}{dt}$	$U = \beta \frac{dv}{dt}$	$R = \frac{\beta}{\alpha}\frac{1}{A}$	
3	$\int J dt = \alpha \frac{dF}{dt}$	$\int U dt = \beta \frac{dv}{dt}$	$L = \frac{\beta}{\alpha}\frac{1}{K}$	
4	$J = \alpha \int F dt$	$U = \beta \int v dt$	$C = \frac{\alpha}{\beta} M$	
5	$\frac{dJ}{dt} = \alpha \int F dt$	$\frac{dU}{dt} = \beta \int v dt$		
6	$J = \alpha \int F dt$	$\frac{dU}{dt} = \beta \int v dt$		Masse und Spule ohne Analogon
7	$J = \alpha F$	$U = \beta \int v dt$	$R = \frac{\beta}{\alpha}\frac{1}{K}$	
8	$J = \alpha \frac{dF}{dt}$	$U = \beta v$	$C = \frac{\alpha}{\beta} A$	
9	$\int J dt = \alpha \frac{dF}{dt}$	$U = \beta \frac{dv}{dt}$		
10	$J = \alpha \frac{dF}{dt}$	$\int U dt = \beta \frac{dv}{dt}$		Kondensator u. Feder ohne Analogon
11	$J = \alpha F$	$U = \beta \frac{dv}{dt}$	$R = \frac{\beta}{\alpha}\frac{1}{M}$	
12	$J = \alpha \int F dt$	$U = \beta v$	$L = \frac{\beta}{\alpha}\frac{1}{A}$	
13	$\frac{dJ}{dt} = \alpha \int F dt$	$U = \beta \int v dt$		

*) Energieerhaltend

Tabelle 3

Nicht strukturerhaltende Analogien

Nr.	Analoge Funktionen		Zugeordnete Elemente	Bemerkungen
1	$J = \alpha v$	$U = \beta F$		*)
2	$J = \alpha \frac{dv}{dt}$	$U = \beta \frac{dF}{dt}$	$R = \frac{\beta}{\alpha} A$	
3	$\int J dt = \alpha \frac{dv}{dt}$	$\int U dt = \beta \frac{dF}{dt}$	$L = \frac{\beta}{\alpha} M$	
4	$J = \alpha \int v dt$	$U = \beta \int F dt$	$C = \frac{\alpha}{\beta}\frac{1}{K}$	
5	$\frac{dJ}{dt} = \alpha \int v dt$	$\frac{dU}{dt} = \beta \int F dt$		
6	$\frac{dJ}{dt} = \alpha \int v dt$	$U = \beta \int F dt$		Kondensator und Masse ohne Analogon
7	$J = \alpha \int v dt$	$U = \beta F$	$R = \frac{\beta}{\alpha} K$	
8	$J = \alpha v$	$U = \beta \frac{dF}{dt}$	$L = \frac{\beta}{\alpha} A$	
9	$J = \alpha \frac{dv}{dt}$	$\int U dt = \beta \frac{dF}{dt}$		
10	$\int J dt = \alpha \frac{dv}{dt}$	$U = \beta \frac{dF}{dt}$		Spule und Feder ohne Analogon
11	$J = \alpha \frac{dv}{dt}$	$U = \beta F$	$R = \frac{\beta}{\alpha} M$	
12	$J = \alpha v$	$U = \beta \int F dt$	$C = \frac{\alpha}{\beta}\frac{1}{A}$	
13	$J = \alpha \int v dt$	$\frac{dU}{dt} = \beta \int F dt$		

Element s_i der Spannung am Element t_i und Spannung an s_i dem Strom in t_i proportional ist. In diesem Fall bezeichnet man die Schaltungen als dual.

Zu dem dualen Schaltbild sei dann ein analoges mechanisches gezeichnet mit Hilfe einer der Analogien der Tabelle 2, die wir etwa als Analogie P bezeichnen wollen. Dann besteht offenbar auch eine Analogie zwischen der ursprünglichen elektrischen Schaltung und der mechanischen Schaltung, die natürlich von der Analogie P verschieden ist. Aus jeder der strukturerhaltenden Analogien erhält man so eine neue.

Leider läßt sich der etwas unbequeme Umweg über die duale Schaltung nicht vermeiden; man wird immer zuerst die duale Schaltung – oder wenigstens ihre Struktur – aufzeichnen und dann die einzelnen Elemente einführen. Die Analogien dieser zweiten Gruppe sind vielleicht nicht so weitgehend anwendbar wie die der ersten, weil mitunter der Übergang von einer Schaltung zur dualen auf Schwierigkeiten stößt. Es gelingt zum Beispiel im allgemeinen nicht, zu einer Schaltung, die mehrere Kreuzungen enthält, eine duale anzugeben.

In der Tabelle 3 bringen wir die Analogien der zweiten Gruppe; die recht zahlreichen trivialen Analogien haben wir wie in der vorigen Tabelle fortgelassen.

8. Energieerhaltende Analogien

Wir wollen jetzt zeigen, daß die beiden im Beispiel gebrachten Analogien die einzigen nicht trivialen sind, bei denen Proportionalität zwischen mechanischer und elektrischer Energie vorliegt. Wenn diese Proportionalität besteht, muß offenbar für

jedes Paar von zugeordneten Elementen gelten

$$U \cdot J \sim v \cdot F \qquad [38]$$

Nun ist $U \cdot J$ am Widerstand immer positiv oder gleich Null, ihm muß also das Dämpfungselement zugeordnet sein; denn nur dort ist $v \cdot F \geq 0$. Die Relation

$$\frac{U^2}{R} = RJ^2 \sim A\,v^2 = \frac{F^2}{A} \qquad [39]$$

kann dann nur gelten, wenn eine der beiden Analogien besteht

$$\begin{matrix} U \sim v \\ J \sim F \end{matrix} \qquad [40]$$

oder

$$\begin{matrix} J \sim v \\ U \sim F \end{matrix} \qquad [41]$$

Es sind dies also die einzigen nichttrivialen Analogien, bei denen zwischen mechanischer Leistung am Dämpfungselement und elektrischer Leistung am Widerstand Proportionalität besteht. Daß diese Proportionalität auch an allen anderen Elementen und damit ganz allgemein besteht, ist evident, da beide Analogien der Gleichung [38] genügen.

9. Beispiele für Analogien

Zum Abschluß bringen wir noch einige Beispiele für analoge Schaltungen. Wir haben uns dabei auf die vollständigen Analogien beschränkt. Abb. 5a und 6a stellen zwei elektrische Kettenleiter dar, 5b und 6b sind dazu analoge mechanische Schaltungen mit derselben Struktur; 5c und 6c sind auch zu 5a bzw. 6a analog, haben jedoch nicht dieselbe Struktur.

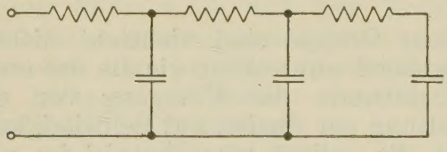


Abb. 5a

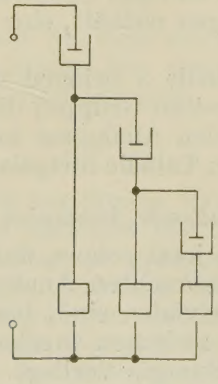


Abb. 5b

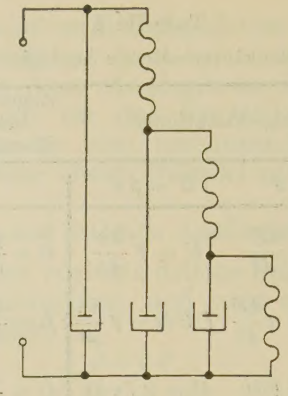


Abb. 5c

Abb. 5a, 5b und 5c. R-C-Kettenleiter mit zwei analogen mechanischen Schaltungen

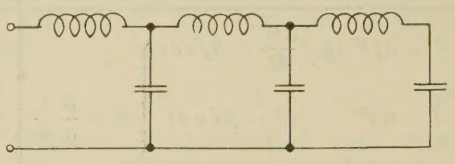


Abb. 6a

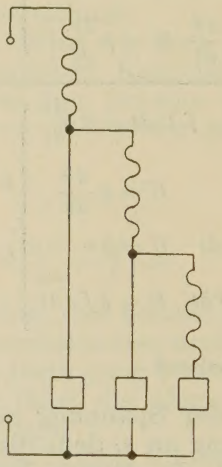


Abb. 6b

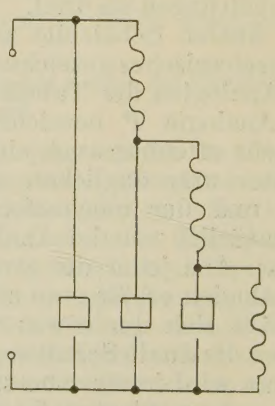


Abb. 6c

Abb. 6a, 6b und 6c. L-C-Kettenleiter mit zwei analogen mechanischen Schaltungen

Die beiden vollständigen Analogien können jedoch nicht immer gleichzeitig verwendet werden, so ist zu 7a nur 7b analog, zu 8a nur 8b. 7a und 7b zeigen dieselbe Struktur. 8a und 8b dagegen besitzen verschiedene Struktur. Man ist also gezwungen, bald die eine, bald die andere Analogie anzuwenden.

Zu der elektrischen Schaltung der Abb. 9 schließlich läßt sich überhaupt keine mechanische Analogie angeben; denn dazu wäre ein Massenelement mit zwei freien Enden notwendig. Die unvollständigen Analogien können wir in diesem Fall auch nicht anwenden; denn keine unvollständige Analogie ordnet sowohl dem Kondensator als auch der Spule ein mechanisches Element zu.

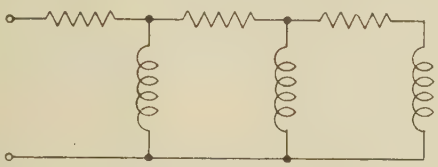


Abb. 7a

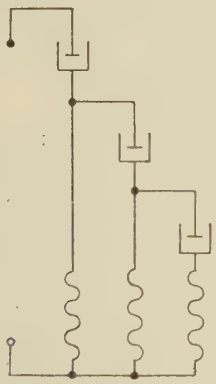


Abb. 7b

Abb. 7a und 7b. R-L-Kettenleiter mit einer analogen mechanischen Schaltung

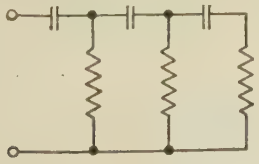


Abb. 8a

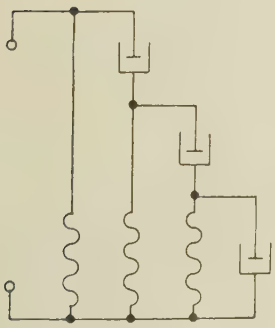


Abb. 8b

Abb. 8a und 8b. C-R-Kettenleiter mit einer analogen mechanischen Schaltung

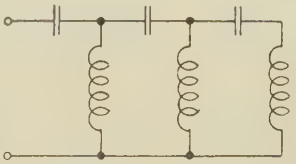


Abb. 9. Elektrische Schaltung, die kein mechanisches Analogon besitzt

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung für Elektrizität und elektrische Messungen des „Instituto Nacional de Tecnologia“ in Rio de Janeiro mit Mitteln ausgeführt, die vom Conselho Nacional de Pesquisas zur Verfügung gestellt worden sind. Der Verfasser ist dem Generaldirektor des Instituts, Prof. Sylvio Froes Abreu, für seine Unterstützung bei der Arbeit sehr zum Dank verpflichtet. Ebenfalls dankt er dem Direktor der Abteilung, Prof. B. Groß, sowie Dr. H. Pelzer für zahlreiche Anregungen und Hinweise.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Übersicht über formal mögliche Analogien zwischen mechanischen und elektrischen Schaltungen gegeben, mit besonderer Berücksichtigung möglicher Anwendungen auf Relaxationserscheinungen.

Ausgehend von den Grundgleichungen der linearen mechanischen und elektrischen Elemente wird zunächst die Berechnung von Schaltungen diskutiert; darauf werden der Begriff der Analogie definiert und einzelne Analogien abgeleitet. Abschließend werden einzelne elektrische Schaltungen mit ihren mechanischen Analogien gebracht. Dabei zeigt sich, daß nicht zu jeder elektrischen Schaltung eine mechanische analoge besteht, und ganz allgemein, daß zu jedem Problem die ihm angepaßte Analogie benutzt werden muß.

Literatur

1) Hecht, H., Schaltschemata und Differentialgleichungen elektrischer und mechanischer Schwingungsgebilde, 2. Aufl. (Leipzig 1950).
2) Whitehead, S., J. Sci. Inst. **21**, 73 (1944).
3) Alfrey, T., Mechanical Behavior of high Polymers (New York 1948).
4) Roscoe, R., Brit. J. Appl. Phys. **1**, 171 (1950).
5) Klein, E. und E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 305 (1952).
6) Stambaugh, R. B., Ind. Eng. Chem. **44**, 1950 (1952).
7) Hecht, H., Z. techn. Phys. **1941**, Nr. 5, S. 112.
8) First Report Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1935), 2. Aufl. — Second Report on Viscosity and Plasticity (New York 1938).

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Tosyl- und Mesyl-Derivate der Cyclodextrine (I)

Von W. Lautsch, R. Wiechert und H. Lehmann

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Januar 1954)

Im Rahmen unserer Arbeiten „Über Fermentmodelle" (2) hatten wir beim Vergleich der Absorptionsspektren der am Makromolekül gebundenen Wirkungsgruppe mit dem molekular dispers gelösten Zustand derselben sowohl bei den mit Wirkungsgruppen aus der Hämin- und Chlorophyllreihe substituierten Polystyrolen (3), wie auch beim Polyäthylenimin (4) eine Verschiebung der Bandenmaxima, eine Veränderung der Säuredissoziationskonstanten bzw. des Redoxpotentials beobachtet. Nachdem F. Cramer (5) ähnliche spektrale Verschiebungen an Einschlußverbindungen der Cyclodextrine mit Farbstoffen gefunden hatte und wir (2, 6) durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Existenz von echten Einschlußverbindungen auch in Lösung, sowie durch quantitative Untersuchungen deren Reaktionsarbeiten, -Wärmen und Entropien und über die Prototropiegleichgewichte die Säuredissoziationskonstanten einiger Cyclodextrin-Einschlußverbindungen ermitteln und mit den Befunden von J. M. Klotz (7) am System Serumalbumin/Methylorange vergleichen konnten, tauchte das Bedürfnis auf, hochmolekulare Verbindungen mit definierten Einschlußbezirken aufzubauen. Am einfachsten sollte sich dies durch Umsetzung der Cyclodextrine mit Diisocyanaten unter Bildung von Polyurethanen (8) erreichen lassen. Alle unsere Bemühungen, eine Reaktion durch Anwendung von durch besondere Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten aromatischen Diisocyanaten, z. B. Naphthalindiisocyanat (1,5), oder von isocyanatabspaltenden Verbindungen oder durch Anwendung von Katalysatoren (9) zu erzwingen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Es wurden in solchen Fällen nur Polyurethane erhalten, die ihre Entstehung der Abspaltung von Wasser durch Zersetzung der Zuckerkomponente verdanken.

Da Aminogruppen sich mit Isocyanaten bedeutend leichter umsetzen lassen als die entsprechenden Verbindungen mit primären Hydroxylgruppen, war es notwendig, Aminodextrine herzustellen, um diese später mit Hilfe der Isocyanat-Komponente zu Polyharnstoffen zu verknüpfen.

Wir berichten im folgenden über unsere ersten Versuche in dieser Richtung, die sich auf die Synthese von Tosyl- und Mesylderivaten des α- und β-Dextrins bzw. deren Acetate beziehen.

Die Tosylierung des β-Dextrins liefert bei einem Molverhältnis β-Dextrin zu p-Toluolsulfochlorid 1:7 ein aus Methanol in feinen Nadeln kristallisierendes Hepta-(6-tosyl)-cycloheptaglucan (α 1,4) (F. P. 170° C). Die Verbindung ist gut löslich in Chloroform und Äthanol.

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen geht das in Pyridin sehr schwer lösliche α-Dextrin bei der Umsetzung mit p-Toluolsulfochlorid im Molverhältnis 1:6 nach und nach als Ester in Lösung. Das Hexa-(6-tosyl)-cyclohexaglucan (α 1,4), das in Chloroform, Aceton und Äthanol leicht löslich ist, wird aus Methanol in Gestalt von Nadeln mit F. P. 174° C erhalten. Beide Tosylester der Cyclodextrine, die nahezu wasserunlöslich sind, liefern bei Behandlung mit Pyridin bei 70° vermutlich die quaternären, gut wasserlöslichen Pyridinium-Verbindungen, mit deren Isolierung wir noch beschäftigt sind.

Durch Umsetzung mit Methylsulfochlorid im Molverhältnis 1:7 erhält man aus β-Cyclodextrin das Hepta-(6-Mesyl)-cycloheptaglucan (α 1,4) in guter Reinheit. Die Umkristallisation stößt jedoch auf Schwierigkeiten, deshalb wurde die Verbindung in Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetyliert und das ebenfalls in Wasser schwer lösliche Hepta-(6-mesyl)2,3-acetyl-cycloheptaglucan (α 1,4) in wohlkristallisierter Form gewonnen. Dieselbe Verbindung wird in einem Arbeitsgang erhalten, wenn man die auf Zimmertemperatur erwärmte pyridinische Lösung der Mesylverbindung mit der erforderlichen Menge an Acetanhydrid versetzt. Dieses Verfahren, auf das α-Cyclodextrin angewendet, liefert in guter Ausbeute das Hexa-(6-mesyl-2,3-acetyl)-cyclohexaglucan (α 1,4). (Zersetzungspunkt 170° C).

Alle oben genannten Derivate liefern Jodreaktionen. Die Tosylverbindung des α-Dextrins liefert eine tiefbraune, die des β-Dextrins eine zitronengelbe Färbung, beide Mesylverbindungen zeigen eine gelbe Jodreaktion. Die Reflexionsspektren (10) der auf Filterpapier durch Betupfen mit den in Frage stehenden Dextrinderivaten und Jod-Jodkalium erzeugten Färbungen zeigt Abb. 1.

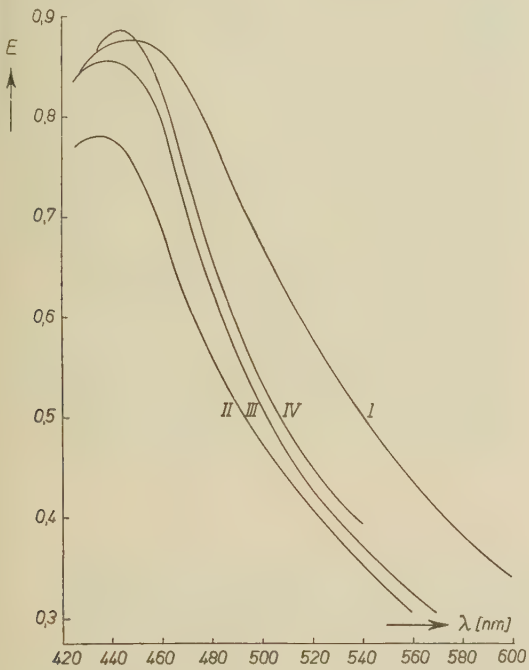


Abb. 1. Reflexionsspektren der Jodreaktionen des
I. Hexa-(6-Tosyl)-cyclohexaglucan (α-1,4),
II. Hepta-(6-Tosyl)-cycloheptaglucan (α-1,4),
III. Hexa-(6-Mesyl-2,3-acetyl)-cyclohexaglucan (α-1,4)
IV. Hepta-(6-mesyl-2,3-acetyl)-cycloheptaglucan (α-1,4)

Die Maxima der Tosyl- bzw. Mesylacetyl-Derivate liegen bei 435—450 nm und zeigen wie die Jodeinschlußverbindungen des β-Dextrins gegenüber Joddampf (Maximum bei 490 nm) eine starke Blauverschiebung. Die tiefbraun gefärbte Jodreaktion des Hexa-(6-tosyl)-α-Dextrins zeigt darüber hinaus eine beachtliche Absorption bis zu 600 nm.

Beschreibung der Versuche

Das als Ausgangsmaterial benötigte α- und β-Cyclodextrin wurde nach der Arbeitsvorschrift (11) von K. Freudenberg hergestellt. Von der American Type Culture Collection, Washington, standen uns folgende Stämme

Nr. 277 N. R. Smith (Christensens 8275)
Nr. 583 M. Levine
Nr. 588 M. Levine
Nr. 888 N. R. Smith (Isolation)

zur Verfügung. Zur Gewinnung der Enzymlösung wurden die Trockenkulturen nach K. Freudenberg (12) fortgezüchtet und in dort beschriebener Weise zur Bereitung der Enzymlösung unter Benutzung einer Berkefeld-N-Filterkerze verwendet.

Hepta-(6-tosyl)-cyclo-heptaglucan (α 1,4)

2,27 g β-Cyclodextrin (getrocknet bei 1 Torr 110° C über P_2O_5) werden in 35 ccm Pyridin gelöst und mit 2,66 g p-Toluolsulfochlorid versetzt (Mol-Verhältnis 1:7). Die Lösung wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, danach mit einigen Tropfen Wasser versetzt, um die ausgeschiedenen Kristalle von Pyridiniumhydrochlorid in Lösung zu bringen und um etwa nicht umgesetztes p-Toluolsulfochlorid zu verseifen. Dann wurde die Mischung in Eiswasser eingerührt, wo sich der Ester abschied. Das in einer Ausbeute von 85% erhaltene Rohprodukt wurde getrocknet und mehrfach aus Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt und konstanter Drehung umkristallisiert. Das Präparat ist gut löslich in Chloroform und Äthanol $(C_{13}H_{16}O_7S)_7$ (2214,27).

Ber. C 49,36 H 5,10 S 10,14
Gef.: C 48,76 H 4,96 S 10,61
[α] 20/D in Chloroform (1%) = + 105° ± 2
[α] 20/D in Methanol (1%) = + 96° ± 2

Hexa-(6-tosyl)-cyclo-Hexa-glucan (α 1,4)

2,43 g α-Cyclodextrin (getrocknet bei 1 Torr 110° C über P_2O_5) werden mit 35 ccm Pyridin übergossen und mit 2,85 g p-Toluolsulfochlorid (Molverhältnis 1:6) versetzt. Das in Pyridin schwer lösliche α-Dextrin geht im Laufe von 48 Stunden durch Veresterung größtenteils in Lösung. Durch die beim β-Cyclodextrin beschriebene Aufarbeitung erhält man in 50% Ausbeute das Hexatosyl-cyclo-hexaglucan (α 1,4), das aus Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt (174° C) und konstanter Drehung umkristallisiert wird. Es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Äthanol. $(C_{13}H_{16}O_7S)_6$ (1897,94).

Ber. C 49,36 H 5,10 S 10,14
Gef.: C 48,43 H 5,50 S 9,80
[α] 20/D in Chloroform (1%) = + 95° ± 2.

Beide Tosylester liefern nach Behandlung (24 Stunden bei 70°) in Pyridin beim Einrühren in Eiswasser keine Ausscheidung; offensichtlich ist Quaternierung eingetreten.

Hepta-(6-mesyl-2,3-acetyl)-cycloheptaglucan (α 1,4)

2,27 g β-Cyclodextrin (getrocknet bei 1 Torr 110° C über P_2O_5) werden in absolutem Pyridin gelöst und auf — 5° abgekühlt und portionsweise unter Feuchtigkeitsausschluß mit 1,1 ccm Mesylchlorid versetzt. Nach 14-stündigem Stehen im Eisschrank und Zugabe einiger Tropfen Wasser wird in Eiswasser eingerührt. Das sich ausscheidende Hepta-(6-mesyl)-cycloheptaglucan (α 1,4), das in 63% Ausbeute gewonnen wurde, zeigt folgendes Analysenergebnis: $(C_7H_{12}O_7S)_7$ (1681,62).

Ber.: C 34,99 H 5,03 S 13,35
Gef.: C 34,18 H 5,62 S 13,38

Das Präparat ließ sich nicht umkristallisieren und wurde deshalb (nach Trocknen über P_2O_5) durch Lösen in der 5fachen Gewichtsmenge Pyridin und unter Zusatz der 4fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid durch 24stündiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur acetyliert. Das beim Einrühren in Eiswasser sich ausscheidende Rohprodukt wurde nach Trocknung aus Methanol umkristallisiert. Das Hepta-(6-mesyl-2,3-acetyl)-cycloheptaglucan (α 1,4) zersetzt sich ab 165° C und wurde in einer Ausbeute von 82%, bezogen auf mesyliertes β-Dextrin, gewonnen. $(C_7H_{10}O_7S)_7(CH_3CO)_{14}$ (2270,13).

Ber.: C 40,72 H 4,97 S 9,89
Gef.: C 40,75 H 5,15 S 9,90
Drehung [α] 20/D in Chloroform (1%) = 114° ±2

Dieselbe Verbindung konnte auch in einem Arbeitsgang hergestellt werden, indem zu der auf Zimmertemperatur erwärmten pyridinischen Lösung der Mesylverbindung Acetanhydrid hinzugefügt und wie vor aufgearbeitet wurde.

Hexa-(6-mesyl-2,3-acetyl)-cyclo-hexaglucan (α 1,4)

2,43 g α-Dextrin (getrocknet bei 1 Torr 110° C über P_2O_5) lieferte durch Mesylierung mit 1,14 ccm Mesylchlorid in 30 ccm Pyridin bei analoger Aufarbeitung nur eine 10%ige Ausbeute an 6-Mesylkörper. Deshalb wurde die pyridinische Lösung der Mesylverbindung bei Zimmertemperatur mit 10 g Acetynhydrid versetzt. Man erhielt bei entsprechender Aufarbeitung in 70%iger Ausbeute das ab 170° C sich zersetzende, aus Methanol umkristallisierte Hexa-(6-mesyl-2,3-acetyl)-cyclo-hexaglucan (α 1,4) $(C_7H_{10}O_7S)_6$ $(CH_3CO)_{12}$ (1945,8).

Ber.: C 40,72 H 4,97 S 9,89
Gef.: C 40,83 H 5,22 S 9,39
[α] 20/D in Chloroform (1%) = + 106° ± 2.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des Marshall-Planes ausgeführt. Den zuständigen Stellen danken wir ergebenst, wie auch dem „Fonds der Chemischen Industrie" für finanzielle Beihilfe. Herrn Professor O. Bayer danken wir für die Überlassung von verschiedenen Diisocyanat-Präparaten und Herrn Dr. E. Höfling für die Ausführung der Mikroelementaranalysen.

Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt die zur Synthese von Aminodextrinen erforderlichen Tosyl- und Mesyl-Derivate des α- und β-Cyclodextrins. Die Jodreaktionen werden besprochen.

Literatur

1) Auszug aus den Diplomarbeiten von R. Wiechert und H. Lehmann, Freie Universität Berlin (1953).
2) Zusammenfassung: Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann u. H. Gnichtel, Angew. Chem. (im Druck).
3) Broser, W. und W. Lautsch, Naturw. **38**, 208 (1951).
4) Broser, W. und W. Lautsch, Naturw. **38**, 209 (1951).
5) Cramer, F., Chem. Ber. **84**, 851, 855 (1951).
6) Broser, W. und W. Lautsch, Z. Naturforschg. (im Druck).
7) Klotz, J. M., J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2299 (1946).
8) Bayer, O., Angew. Chem. **59**, 257 (1947).
9) Lyons, J. M., und K. H. Thomson, Soc. **1950** 1971.
10) Lautsch, W., G. Kurth und W. Broser, Z. Naturforschg. (im Druck).
11) Freudenberg, K., E. Plankenhorn und Hj. Knauber, Liebigs Ann. Chem. **588**, 1 (1945).
12) Freudenberg, K., Liebigs Ann. Chem. **518**, 102 (1935).

Aus dem photochemischen Forschungs-Laboratorium Vác, Ungarn

Über die Lichtstreuung von solvatisierten Kolloidteilchen (II)

Der Einfluß der Ladung der Silberchloridteilchen auf die abschirmende Wirkung der Schutzkolloidhülle in Silberchloridhydrosolen

Von Franz Evva-Vác, Ungarn

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Dezember 1953)

I. Einleitung:

In einer vorausgehenden Arbeit (1) wurde eine Erscheinung mitgeteilt, nach welcher die Lichtstreuung bzw. Trübung von Silberchloridhydrosolen geschützt durch verschiedene Schutzkolloide eine Funktion des Zustandes der Solvathülle ist.

Ursachen der Erscheinung sind: 1. die großen Brechungsindexdifferenzen, welche zwischen der Schutzkolloidhülle und dem geschützten Silberchloridteilchen bestehen. 2. Man setzt voraus, daß die Schutzkolloidhülle die geschützten Körner mit verschiedener Dichte umgeben kann. In lockerem Zustand ist die abschirmende Wirkung gering, während sie im entgegengesetzten Falle bedeutend sein kann. Die Trübung kann auf $^1/_4$ bis $^1/_5$ derjenigen vom unsolvatisierten Korne sinken. 3. Sowohl die Auflockerung, als auch die Verdichtung der Solvathülle nähern sich einem Gleichgewichtszustand.

Die Erscheinung wurde an isoelektrische Silberchloridkörner enthaltenden Solen gezeigt, welche mit Polymethacrylsäure geschützt waren. Im folgenden werden weitere Beispiele gebracht. Im Rahmen dieser Versuche wurde jedoch nicht die Ladung des Schutzkolloids, sondern die der geschützten Körner variiert, und zwar dadurch, daß die Sole bei verschiedenem Chlorid- bzw. Silberionüberschuß hergestellt wurden. Nach dem mitgeteilten Verfahren wurden die zu einem bestimmten Teorellschen Dispersitätsquotienten (in diesem Falle ist $DQ = 2{,}50$) gehörenden Trübungswerte als Funktion des Halogen- bzw. Silberionüberschusses geprüft. (Letzterer ist in Äquivalent-% angegeben.) Der Halogen- bzw. Silberionüberschuß ist eine implizite

Darstellung der Ladung der Silberchloridkörner, weil bei steigendem Halogenionüberschuß die negative, bei steigendem Silberionüberschuß dagegen die positive Ladung der Körner bis zu einer bestimmten Grenze ansteigt.

II. Gelatine als Schutzkolloid

Die Natur der zwischen den geschützten Silberchloridkörnern und dem Schutzkolloid auftretenden Wechselwirkungskräften kann von verschiedenem Ursprung sein. Gelatine ist ein starker, amphoterer Polyelektrolyt. Zwischen der Gelatinesolvathülle und den geschützten Körnern überwiegen die Coulombschen Kräfte. Abb. 1 zeigt die Verhältnisse für drei verschiedene Ladungszustände des Schutz-

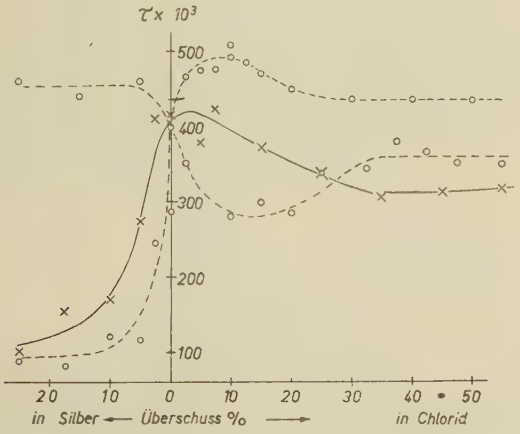


Abb. 1. Die Änderung der Trübung (bei $DQ = 2{,}50$) der gelatinegeschützten Silberchloridhydrosolen mit der Ladung der Silberchloridkörner. (Die Ladung der Körner ist als Silber- bzw. Chloridionüberschuß implizit dargestellt.) Das Schutzkolloid ist positiv geladen für die Kurve ($p_H = 2{,}5$), negativ geladen für $p_H = 5{,}6$ und isoelektrisch für × ($p_H = 4{,}7$).

kolloids. Die hier dargestellten Kurven kann man folgendermaßen diskutieren:

1. $p_H = 2{,}5$. Die Gelatine gilt in diesem Zustand als ein positiv geladener, starker Polyelektrolyt. Wenn also die Ladung der AgCl-Körner auch positiv ist (Silberionüberschuß), dann ist die Lage der Schutzkolloidhülle entsprechend den auftretenden Coulombschen Abstoßungskräften locker. Demgemäß ist die Lichtzerstreuung bzw. die Trübung der Solen stark. Unter den angewandten Versuchsbedingungen ist der Grenzzustand [$\tau \sim 0{,}454\ \mathrm{cm^{-1}}$] schon bei ziemlich geringem Silberionüberschuß erreicht. Weitere Vermehrung des Silberionüberschusses hat auf die Trübung in dem untersuchten Meßbereich keine Wirkung mehr. In entgegengesetzter Richtung bilden sich immer dichtere Solvathüllen. Bei steigendem Halogenüberschuß wächst nämlich die negative Ladung der Silberchloridkörner. Dementsprechend wachsen die Anziehungskräfte zwischen der positiv geladenen Solvathülle bzw. den negativ geladenen Silberchloridkörnern. Unter diesen Umständen ist die Lichtstreuung bzw. die Trübung der Silberchloridsolen — sonst bei gleichen Verkältnissen — kleiner als im Falle von positiv geladenen Körnern. —

Bei Vermehrung des Halogenionüberschusses gehen die zu den gleichen DQ-Werten gehörenden Trübungswerte vor der Erreichung des Gleichgewichtszustandes durch ein Minimum. Die Existenz dieses Trübungsminimums ist nicht auffallend, wenn wir annehmen, daß der negative Wert des ζ-Potentials der Silberchloridkörner mit steigendem Halogenüberschuß ein Maximum durchschreitet (2). Dementsprechend ist ein Trübungsminimum zu erwarten. —

2. $p_H = 5{,}6$. Die Ladung der Gelatinemoleküle ist negativ. Wir erhalten erwartungsgemäß das Spiegelbild der vorigen Kurve, welches man ähnlich diskutieren kann, antibat. Einen Unterschied gibt es nur in der Intensität der Wechselwirkungen. Die Anziehungskräfte sind bei positiv geladenen Silberchloridkörnern viel größer als bei negativ geladenen Körnern. Das τ_{min} ist $\simeq 0 \cdot 280\ \mathrm{cm^{-1}}$ bei negativ geladenen Silberchloridkörnern und positiv geladener Gelatinesolvathülle, während dasselbe im Falle von positiv geladenen Körnern und negativ geladener Gelatine $\sim 0{,}096\ \mathrm{cm^{-1}}$ ist.

3. $p_H = 4{,}7$. Bei isoelektrischer Gelatine ist die Trübungskurve eine Maximumkurve. Die geringste Wechselwirkung zeigt sich dort, wo sowohl die geschützten Körner, als auch das Schutzkolloid isoelektrisch sind. Dementsprechend hat die Lichtzerstreuung hier ein Maximum.*)

Zur genaueren Erklärung des Effektes wäre die Kenntnis des ζ-Potentials der

*) Es ist aber zu bemerken, daß der Nullpunkt des ζ-Potentials nicht immer mit dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt zusammenfällt. Von diesem Punkte rechts bzw. links kommen gleichmäßig Anziehungskräfte zur Geltung, dementsprechend nimmt die Trübung ab, bald nähert sie sich einem Grenzwert. Die Verminderung der Trübung bei steigender positiver Ladung der Silberchloridkörner ist den obigen Erörterungen gemäß viel rascher und größer als im entgegengesetzten Falle.

Körner nötig. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß bei der Erzeugung des Effektes neben den Coulombschen Kräften auch die van der Waals-Londonschen Kräfte eine ausschlaggebende Rolle spielen. Die Beobachtung, nach welcher zwischen den positiv geladenen AgCl-Körnern und der negativen bzw. isoelektrischen Schutzkolloidhülle fast gleich starke Wechselwirkungen sind, läßt folgern, daß in diesen Fällen die van der Waalsschen Kräfte mindestens so stark — wenn nicht stärker — zur Geltung kommen als die Coulombschen. Bei der Gelatine, die als ein starker Polyelektrolyt gilt, dominieren die Coulombschen Kräfte. Auf solche Weise kann man die Erscheinung qualitativ, in diesem Falle mit einigen Erfolgen, allein mit Berücksichtigung dieser Kräfte deuten.

Aus folgenden Beispielen wird dagegen ersichtlich, daß der Effekt auch infolge starker Dipol- (van der Waalsschen)-kräfte entstehen kann, zugleich spielt auch der sterische Aufbau des Schutzkolloidmakromoleküls eine entscheidende Rolle.

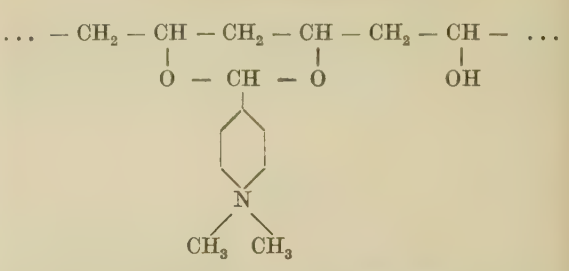
III. Verschiedene Polymere als Schutzkolloide

Im weiteren prüften wir den Einfluß von drei Polymeren als Schutzkolloide auf die Lichtstreuung bzw. Trübung der Silberchloridsolen. Diese verwendeten Polymere waren Polyvinyl-p-dimethylaminobenzal, Polymethacrylamid und Dextran. Von diesen ist das erstere ein sehr schwach positiver, das zweite ein sehr schwach amphoterer Polyelektrolyt, während das Dextran ein Nichtelektrolyt ist. Hier spielen also die Coulombschen Kräfte keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

Die Herstellung der Solen mit verschiedenem Dispersitätsgrad geschieht wie bei der Polymethacrylsäure (1), nach der Technik von Ammann-Brass. Die Reifungstemperatur war bei dem Polyvinyl-p-dimethylaminobenzal 77° C, bei den anderen zwei Polymeren und bei der Gelatine 60° C. Die Schutzkolloidkonzentration war wie früher: 1 g lufttrockene Substanz/100 ml Sol. Als Halogensalz diente wie im Falle der Polymethacrylsäure nur NaCl. Das Gesamtvolumen der Solen war 150 ml.

1. Das Polyvinyl-dimethylaminobenzal (Chemische Formel s. unter (A)] wurde mit der simultanen Verseifung und Acetalisierung von Mowillith 70 in Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator und p-Dimethylaminobenzaldehyd als Aldehyd hergestellt (3). Nach der Analyse wurde das erhaltene Produkt bis 89 Mol % acetalisiert. Die übrigen 11 Mol % entsprechen

A Polyvinyldimethylaminobenzal



den freien Alkoholgruppen, also auf jedes freie Hydroxyl fallen acht substituierte OH-Gruppen*).

Das so erhaltene Polymer löst sich bei p_H 2,2. 1;5 g Polymer wurde in 30 ml N/1 Schwefelsäure gelöst. Danach wurde die Halogenlösung und genügend destilliertes Wasser zugefügt. Das p_H wurde nach der p_H-Titrationskurve mit N/1 Natronlauge eingestellt (Abb. 2). Die auf der p_H-Titrationskurve sich zeigende

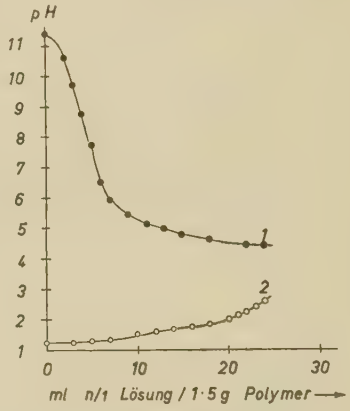
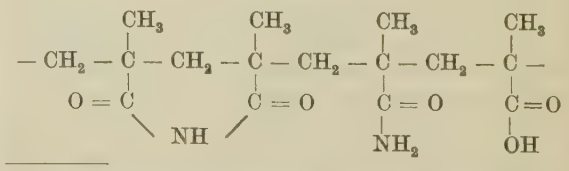


Abb. 2. p_H-Titrationskurven: 1. Polymethacrylamid: 1,5 g gelöst in 10 ml N/1 Natronlauge, titriert mit N/1 Essigsäure. 2. Polyvinyl-p-dimethylaminobenzal: 1,5 g gelöst in 30 ml N/1 Schwefelsäure, titriert mit N/1 Natronlauge
Das Gesamtvolumen der Lösungen ist ~ 150ml. Lösung 1 enthält außerdem 20, Lösung 2 dagegen 25 ml N/10NaCl.

sehr starke Pufferwirkung weist darauf hin, daß die Basizität dieses Polymers außerordentlich gering ist.

2. Die Herstellung des Polymethacrylamids geschieht mit der Kombination (4) der Verfahren von Arcus (5) bzw. Minsk und Kenyon (6). Das Polymethacrylamid ist kein einheitliches Polymer. Ein bedeutender Teil der eingebauten monomeren Glieder ist in Imidform, ein kleinerer Teil existiert dagegen in freier Säureform. [Chemische „Kopf an Fuß"-Formel s. unter B.]

B Polymethacrylamid



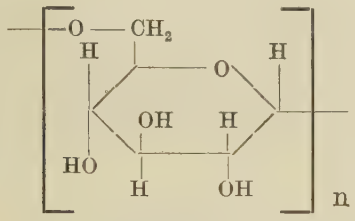
*) Ein Molekül Aldehyd verbindet zwei OH-Gruppen, Formel A entspricht also einer 66 Mol % Acetalisierung.

Das zu den Prüfungen verwendete Muster enthielt nach der Analyse 37,2 Mol % Amidgruppen, 45,5 Mol % Imidgruppen und 17,3 Mol % Säuregruppen*).

3. Dextran (C) ist biologischen Ursprungs**).

Die Intrinsic-Viskosität des angewandten Musters war 0 · 19, was nach den Daten von Ingelmann und Halling (7) einem Molekulargewicht ~ 40,000/ n = 240 — 250 entspricht.

C Dextran



IV. Diskussion der Ergebnisse

Die Trübungskurven (Abb. 3) bei den Polymeren haben qualitativ eine ähnliche Gestalt. Die Abnahme der Trübung mit steigendem Silberionüberschuß ist augenscheinlich ein Ergebnis der Kolloidion-Dipolwechselwirkung, wobei als Ion das geschützte Silberchloridkorn gilt.

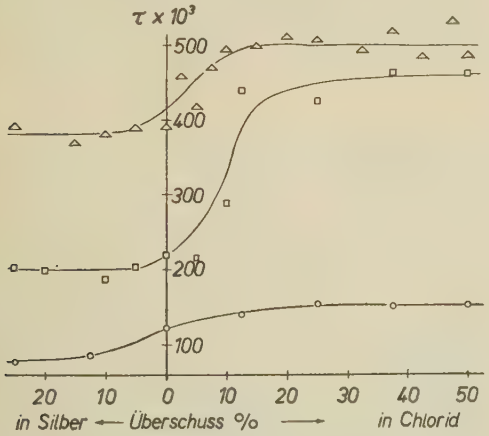


Abb. 3. Die Änderung der Trübung (bei $DQ = 2{,}50$) der von verschiedenen Hochpolymeren geschützten Silberchloridhydrosolen mit der Ladung der Silberchloridkörner. Das Schutzkolloid ist Dextran ($p_H = 6{,}6$) für △, Polymethacrylamid ($p_H = 7{,}7$) für □ und Polyvinyl-p-dimethylaminobenzal ($p_H = 1{,}85$) für ○.

*) Bei der Rechnung wurde der Endgruppengehalt vernachlässigt. Diese betrifft nach den Angaben von Arcus (5) etwa 2—3 Mol %. Polymethacrylamid hat einen schwach amphoteren Charakter. Es ist bei der Versuchs-p_H sehr schwach sauer und bei 1 g/100 ml Konzentration über $p_H = 4{,}8$ wasserlöslich. Die Einstellung der p_H geschah ähnlich wie früher (s. Abb. 2).

**) Für das Dextranmuster drücke ich hiermit Herrn Dr. M. Bodánszky, Abteilungsleiter der Forschungsanstalt für Pharmazeutische Industrie-Budapest, meinen innigsten Dank aus.

Die Dipolwirkung ist besonders stark bei dem Polyvinyl-p-dimethylaminobenzal, welches sicher noch bei Chloridüberschuß eine sehr starke abschirmende Wirkung auf die Lichtstreuung der Silberchloridkörner ausübt. Bei 25 % Chloridüberschuß z. B. ist der zu $DQ = 2{,}50$ gehörende Trübungswert 0,152 cm^{-1}, während bei Polymethacrylamid derselbe 0,426 und bei Dextran 0,510 cm^{-1}. Dieses Verhalten ist charakteristisch für den Polyvinylalkohol und seine Abkömmlinge. Bei dem Polyvinylalkohol als Schutzkolloid ist diese Wirkung — wie Szimán und Evva (8) festgestellt haben — so stark, daß das Teilchenwachstum — die sogenannte Ostwald-Reifung — auch bei ziemlich hohen Temperaturen (77° C) überhaupt nicht stattfindet. Acetalisiert man den Polyvinylalkohol mit p-Dimethylaminobenzaldehyd 20 bis 30 Mol %, so zeigt sich ein Wachstum der Silberchloridkörner nur bei Chloridüberschüssen (9) von mehreren 100 %.

Bei größerer Acetalisierung gibt es Teilchenwachstum schon bei normalem Chloridüberschuß. Durch die Einführung der Acetalgruppen werden die Dipolkräfte schwächer, trotzdem bleibt die abschirmende Wirkung in Ermangelung von Abstoßungskräften sehr stark.

Der starke Dipolcharakter der Hydroxylgruppen (10) ist aber nicht der einzige Faktor, welcher die starke Wechselwirkung zwischen dem Polyvinylalkohol bzw. seinen Abkömmlingen und der polaren AgCl-Oberfläche verursacht. Daß die Dipolkräfte bei dem Polyvinylalkohol so stark wirken können, ist offensichtlich mit dem sterischen Aufbau dieses Makromoleküls zu erklären. Die Verhältnisse kommen besonders zum Vorschein, wenn wir den Polyvinylalkohol dem Dextran gegenüberstellen.

Beide Polymeren sind durch die OH-Gruppen hydrophil, jedoch hat der Polyvinylalkohol die Struktur eines frei rotierenden Knäuels, bei welchem die freie Drehbarkeit und damit die Orientierung der Atomgruppen leicht ist. Dementsprechend kann sich die Dipolwirkung der einzelnen Hydroxylgruppen leicht superponieren. Damit entsteht eine äußerst dichte Solvathülle, welche das Wachstum der Körner verhindert.

Beim Dextran als einem Polysaccharid ist dagegen die freie Drehbarkeit ziemlich begrenzt. Ferner haben, wie Ingelmann und Siegbahn (11) elektronenmikroskopisch nachwiesen, beim Dextran die Haupt-

valenzketten Verzweigungen. Endlich ist noch zu erwähnen, daß die nebeneinander liegenden Hydroxylgruppen in den einzelnen monomeren Gliedern sich in Transstellung befinden (Formel C). Man kann daraus folgern, daß infolge dieser wesentlichen sterischen Unterschiede das Dextran eine par excellance lockere, der Polyvinylalkohol dagegen eine par excellance dichte Solvathülle bildet. Im Falle von Silberion-Überschuß z.B. ist der Gleichgewichtszustand für Dextran bei $\tau = 0{,}382$ cm^{-1}, bei Polyvinyl-p-dimethylaminobenzal 0,078 cm^{-1}. Die entsprechenden Werte beim Chlorion-Überschuß sind $\tau = 0{,}502$ bzw. 0,152 cm^{-1}. Die abschirmende Wirkung ist also bei Dextran bei Silberion-Überschuß noch ziemlich gering, während sie bei dem Polyvinylacetal bei Chloridüberschuß noch sehr stark ist.

Zwischen den zwei Extremfällen bildet das Polymethacrylamid einen Übergang. Bei Chloridüberschuß ist die Solvathülle locker, während die Packung der Hülle bei Silberionüberschuß wegen der starken Ion-Dipol-Wechselwirkung dicht ist. Die abschirmende Wirkung ist dementsprechend. Es ist noch zu bemerken, daß die Verminderung der Trübung in der Richtung des Silberion-Überschusses einen flacheren Verlauf zeigt als bei der Gelatine. Ferner fällt dieser Übergang mit dem stöchiometrischen Äquivalenzpunkt nicht zusammen, sondern ist in der Richtung auf Chlorion-Überschuß verschoben.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Zusammenfassung

Es wurde die abschirmende Wirkung der Schutzkolloidhülle auf die Lichtstreuung von Silberchloridhydrosolen, geschützt durch Gelatine und verschiedenen Hochpolymere, nephelometrisch studiert. Bei diesem Effekt spielt 1. die Ladung des Schutzkolloids sowie 2. die Ladung der geschützten Körner, ferner 3. die Struktur des Schutzkolloidmakromoleküls eine ausschlaggebende Rolle.

Literatur

1) Evva, F., Kolloid-Z. **133**, 79 (1953).
2) Holliday, A. K. und K. N. Davies, Sci. Ind. Phot. **22**, 428 (1951).
3) Fr. P. 848, 097
4) Evva, F., Unveröffentlichte Ergebnisse.
5) Arcus, C. L., J. chem. Soc. **1949**, 2732.
6) U.S.P. 2.486,190.
7) Ingelmann, B. und M. S. Halling, Arch. Kem. **1**, 61 (1949).
8) Szimán, O., und F. Evva, Magy. Kém. Folyóirat **58**, 306 (1952); F. Evva, Z. wiss. Photogr. **47**, 145 (1952).
8) Evva, F., Z. wiss. Photogr. **48**, (1953).
10) Stuart, H. A., Die Struktur des freien Moleküls, S. 44 (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952).
11) Ingelmann, B. und K. Siegbahn, Nature **154**, 237 (1944).

Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun (India)

Rheology of Adhesives*)

Part I

By D. Narayanamurti and B. K. Handa

With 10 figures

(Eingegangen am 20. Oktober 1953)

Rheology plays an important role in adhesion. In the application and setting of adhesives and in the attainment of the final strength of the joint, rheological considerations play their part. If an adhesive is too thick it may be difficult to spread, if too thin it may penetrate and cause starved joints. In the setting of adhesives also rheological properties come in. In view of the importance of rheological phenomena, work on the rheology of adhesives was taken up in this laboratory. This part deals with rheological changes taking place in the casein-sodium hydroxide system**) and in a resorcinol-formaldehyde adhesive.

For the study of the rheological changes taking place in the adhesive systems two different types of viscometers were used, viz., the Coutte type rotating cylinder viscometer and the penetroviscometer. The rotating type was a commercial instrument (Gallenkamp), and the penetroviscometer was set up in the laboratory similar to the one described by Bikerman (1948).

The theory of the rotating type is described in all standard books on viscosity. Two different methods were adopted in the use of this instrument. In the first method, as recommended by the makers, the flywheel disc is rotated in a clockwise direction from the zero position through one complete turn back to the zero again, where it is clamped by pushing in the release pin, so that the pointer engages in the hole in the end of the pin. This pin is then pulled out, so that the moving

*) Extract from the M. Sc. thesis of B. K. Handa.
) vide also Higgins, H. G. and K. F. Plomley, Aust. J. App. Sc. **1, 1 (1950)

system swings back through the one turn it was wound up, and is carried on past the zero for a further part of a revolution by the momentum of the flywheel. The position at which the pointer comes to rest before returning again at the end of this over-swing is noted and is a measure of the viscosity of the sample. The viscosity is read from the graphs supplied with the instrument. In the second method the procedure of Clark and Hodsman (1937) was employed.

Here

$$\eta = Kt/ln\,\Theta_1/\Theta_2 = \frac{Kt}{2{,}3\log\cdot\Theta_1/\Theta_2}$$

where η = the viscosity, t is the time for the torque to decrease from Θ_1 to Θ_2, and K is an apparatus constant.

The theory of the penetroviscometer has been given by Bikerman (1948). The following equation expresses the relation between the viscosity and other apparatus constants:

$$\eta = \frac{g\,\varrho\,R^2{}_o}{4b}\cdot f\,(R_o, R_1)$$

where $f\,(R_o, R_1) = \dfrac{R_1{}^2 + R^2{}_o}{R_1{}^2 - R_o{}^2}\cdot ln\,\left(\dfrac{R_1}{R_o} - 1\right)$

g = acceleration due to gravity,
h = depth of immersion,
h_o = correction for the resistance to penetration,
M = mass of the rod,
R_o = radius of the rod,
R_1 = internal radius of the tube,
t = time of immersion, in seconds,

$$b = \frac{x}{t}\left(h + h_o - \frac{cx}{2} - \frac{cx^2}{3}\right)$$

$x = h\ c - (h + h_o)$
$c = M/P^A\ R_o{}^2$
η = viscosity of the liquid,
ϱ = density of the liquid.

Adhesives investigated, etc.

The adhesives investigated were: (1) casein-sodium hydroxide and (2) resorcinol-formaldehyde. In addition to the pure casein-sodium hydroxide system, the influence of addition of various reagents like dioxane was also studied. The casein used was of commercial quality and the reagents were of laboratory standard. The resorcinol-formaldehyde adhesive was a commercial sample. The influence of the nature of the adhesive/adherend interface on the viscosity was also studied. For this purpose, in addition to rods of brass, rods of glass, ebonite and wood (Bombax malabaricum, Cupressus torulosa, Pinus longifolia, Adina cordifolia, Hardwickia binata, Cedrela toona, Picea morinda, and Dalbergia sissoo) were employed. For studies with the torsion viscometer, cylinders of the woods were prepared and these were fitted in the centre with iron cylinders so that they could be used without any trouble.

Method of carrying out the tests

All measurements were carried out in a thermostatically controlled room. The ingredients for making the casein glue were kept in the thermostat for at least two hours before mixing.

The method of operation of the torsion viscometer has already been briefly mentioned. In the case of the penetroviscometer the procedure adopted differed slightly from that of Bikerman. As pointed out by Bikerman among the magnitudes required for calculating viscosity, the mass M of the rod, the density ϱ of the liquid or the adhesive system, and the time of immersion t can be measured accurately. The values of the function $f\,(R_o, R_1)$ can also be found to a satisfactory degree of precision. Therefore practically the whole of the error in the evaluation of η is due to those in h and h_o and it can be easily shown that the relative error of η is about twice that of $(h + h_o)$.

Bikerman has pointed out that the difficulty in measuring the depth of immersion is due to the fact that the rising meniscus of the liquid hardly ever possesses an axial symmetry and is less symmetrical the more viscous the liquid is. This is particularly true in the case of wooden or glass rods.

To eliminate the factor h_o, which is a constant for the instrument, the adhesive system, instead of being poured into the top of the glass tube was sucked from its lower end, for when poured into the top the wall gets covered with a thin film of the liquid, which if thick is difficult for the distance pins to clear. Bikerman blotted away the film as far as possible with a cotton plug, but the portion of the film adjacent to the meniscus could not be removed without seriously interfering with the meniscus of the liquid, thus rendering the meniscus even more obscure. This factor, as was found by Bikerman, is an apparatus constant. As pointed out above, this was got over by sucking in the adhesive and then plugging the lower end of the tube with a stopper, the stopper pushing the liquid adhesive column still further up, thereby eliminating any error that might be caused by the obscurity of the meniscus of the adhesive system.

For carrying out the measurements the penetroviscometer tube was fixed to a wooden strip by means of two rubber bands. For readings with casein glue a red back-ground and for the resorcinol glue a white background was adopted. Two plumblines attached to both sides of the strip helped to keep the tube vertical.

As it was not possible to read the penetration of the rod by taking the lower reading "C" as well as the readings 'b' and 'c' simultaneously, a separate experiment was done to determine the increase in height produced by a certain amount of immersion of the rod in the adhesive system. The adhesive taken was drawn into the penetroviscometer tube. The total length of the column as well as the position of the meniscus of the h was determined with a travelling microscope. The height of the distance pin "d" when the bottom of the rod was in level with the meniscus was noted. The rod was then allowed to dip into the liquid adhesive column by gently releasing it. The rise in the meniscus of the liquid (a, b...) was noted. The penetration of the rod was determined by the position "e" of d (d—e is equal to c—a). The total depth of immersion or h being given by ab—de or ab—ac. Various values were taken in similar fashion with increasing depth of immersion and the values of penetration of the rod from the initial level were plotted against the corresponding values of the increase in the height of the meniscus (vide fig. 1), the depth of penetration being obtained by addition of the two values.

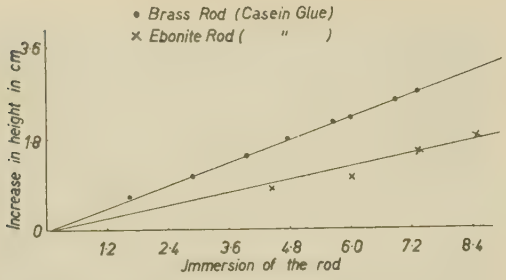


Fig. 1. Relation between increase in height and immersion of the rod in the adhesive system (penetroviscometer)

Results and Discussion

The system casein-sodium hydroxide-water

As can be seen from the figures the viscosity-time curve can be divided into five parts as follows: (1) A comparatively flat portion indicating that in the early stages the viscosity changes only very slowly, (2) a steeply rising portion indicating rapid increase in viscosity during this time, (3) a sharp decline showing the rate of decrease after reaching the maximum is high, (4) a second comparatively flat portion and (5) finally a rising curve leading to gel formation. The following explanation is suggested. It is considered that the casein molecule first gets unfolded, then possibly is broken up and then cross linking and gel formation take place. According to this theory in the first part of the curve the unfolding of the molecule is very slow. The second part of the curve represents the unfolding*) of the polypeptide chains to give a chain structure so that increase in viscosity takes place at a rapid rate. Soon, this reaches a maximum as simultaneously some of the long chains are broken down to smaller chains. In the third part of the curve (declining) the breaking down reaction of the "fibrous protein" is predominant; soon a stage is reached when these smaller chains combine to a net work, i.e. the gel is formed. This is represented by the latter parts of the curve. Another possible explanation is that solution takes time. So initially we have a suspension, which on dissolving gives a colloidal solution, which on further solution results in a system of lower viscosity. But we believe the first suggested mechanism probably plays a greater role. Also, possibly, in addition to breaking up of the chains reactive constituents or groups formed may help in gel formation.

When the rate of change of viscosity is plotted against time the above changes are clearer.

With the torsion viscometer the torque was also plotted against time (vide fig. 2). It can be easily seen that in the very early stages the behaviour of the system is almost Newtonian, i.e. the pointer comes back to the zero position. But later, as the viscosity increases, the system becomes more and more non-Newtonian and there is a certain rigidity in the system which balances the torque of the wire. The flow curve, i.e., the relation between the rate of flow D and the shearing stress T was determined in the following way. The disc was turned through a relatively large angle (90° in the present case) and the torsion angle plotted against time. At any moment the rate of decrease of Θ with time is a measure of the velocity gradient in the substance and Θ itself is a measure of the shearing stress. The derivative $-d\Theta/dt = \Omega$ plotted against Θ gives a type of flow curve.

$$T = N\,\Theta/2\,\pi\,R_1^2\,l$$

$$D = f(\tau) = 2\,(d\,\Omega/dt) + f\,(R_1^2\,l/R_2^2)$$

where N is the torsional moment of the wire, R_1 is the radius of the inner cylinder, R_2 is the radius of the container and l is the length of the cylinder. The intercept of the flow curve on the x axis gives the yield value.

Effect of the preliminary soaking period

As can be seen from fig. 3 the period of soaking of the casein in water affects the first part of the viscosity curve. If the casein is soaked for 17 hours the flat part almost disappears, while there is very little change in the other parts of the curve. Evidently in prolonged soaking the casein is in a well swollen stage so that the sodium hydroxide molecules are able to penetrate the structure and encourage the formation of chains at a rapid rate. According to Moelwyn-Hughes an equilibrium between the cleavage or unfolding of the sphero-protein molecules and the internal rearrangement of these chains exist when the sphero-protein is soaked in water and sufficient time is necessary for attaining equilibrium.

*) vide also Meyer and Mark, Nature, **167**, 736 (1951).

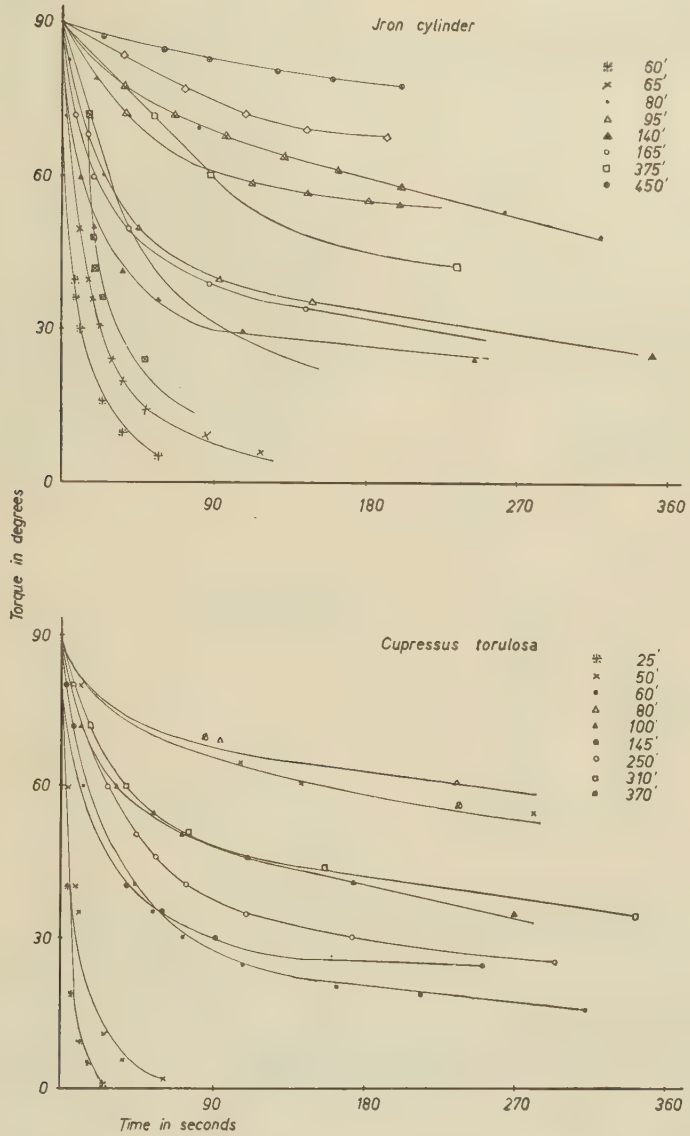


Fig. 2. Effect of the nature of the solid interface on the (any one) variation of torque with time

Effect of alkali concentration

The influence of alkali concentration is illustrated by figs. 4. There is practically no difference in the rate of unfolding of the molecules with 8 and 12,76% but with 14% it is so rapid that it is completed within 10 minutes and gel formation takes place in an hour. The yield value curves (fig. 4) also bring this out very clearly. While with 14% alkali concentration the yield value goes up to 57 at 2 minutes, and to almost zero in 25 minutes and again rising to 58 within an hour, the other two systems hardly show any yield value at all up to an hour and this yield value of 58 is attained only in 5 and 7 hours respectively. Generally the yield values are higher with 12,76% alkali than with 8%.

Effect of protein concentration

This is illustrated by figs. 2 and 4. As can be seen with 25% protein concentration the curve is similar to that with 32% protein and lower alkali concentration.

Effect of temperature

As can be seen from fig. 5a initially there is a slight decrease in viscosity with temperature, but later, as the unfolding and

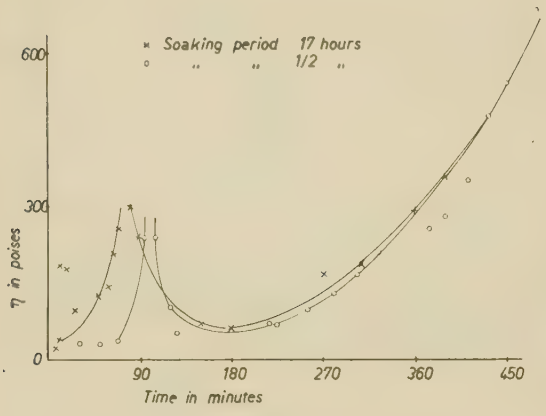


Fig. 3a

other reactions are accelerated by temperature, the viscosity rises faster at 30 °C.

Effect of denaturing agents and other chemicals

Urea, a denaturing agent has little effect at a concentration of 0,25 % but at a concentration of 2 % all the phases of transformation are accelerated (fig. 5a). Sodium sulphite has a marked effect. Possibly it not only unfolds the molecule but probably breaks up the disulphide linkages and encourages gel formation. With dioxane the first two parts of the curve are not affected but the latter part is affected. This indi-

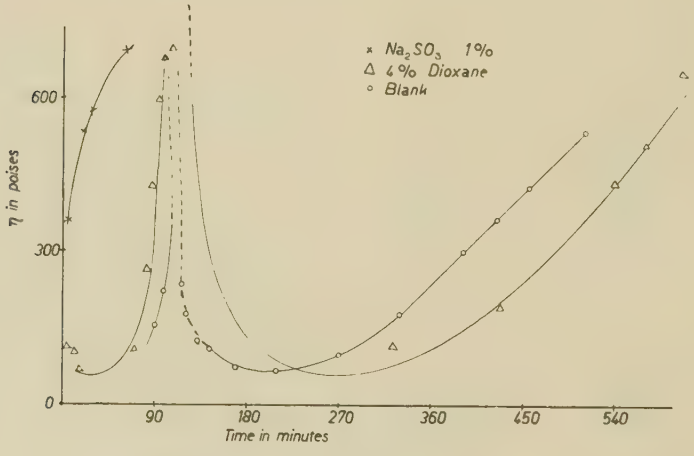


Fig. 3b

Fig. 3. Effect of soaking and various denaturing agents on the rheological properties of casein glue (caseincaustic soda)

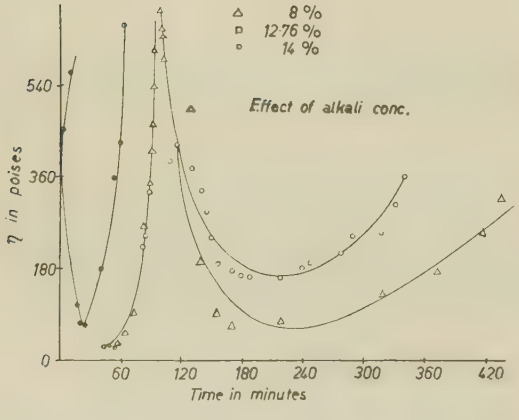


Fig. 4a

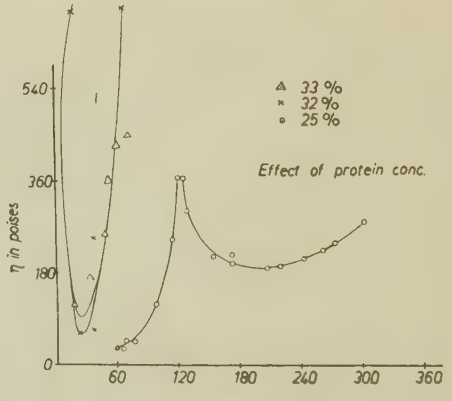


Fig. 4b

Fig. 4. Effect of alkali concentration and protein concentration on the rheological properties of casein glue

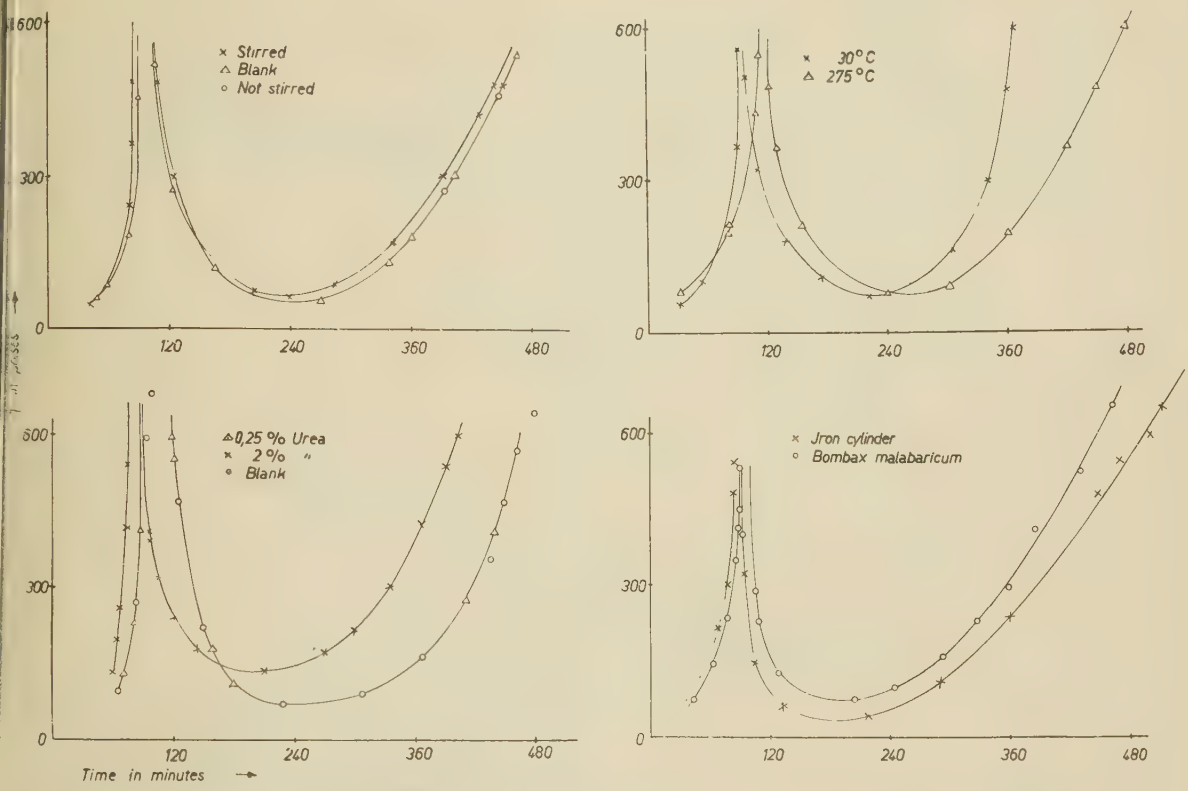


Fig. 5. Effect of urea, stirring, temperature, and the nature of the solid interface on the rheological properties of casein glue

cates that dioxane has probably no effect on the unfolding and breaking down of the chains but delays the formation of any hydrogen bonds which may be involved in gel formation. A similar effect was noticed by Alfrey (1949) with bentonite suspensions. The yield value curves also confirm this. The influence of dioxane is also more marked at higher alkali concentration.

Influence of the nature of the adhesive-adherend interface

Results of experiments with the wooden cylinder in place of the iron cylinder for the viscosity measurements are shown in figs. 7. The time taken to unfold is larger with wood than with iron but the maximum and rate of gel formation are higher with wood. Figs. 8 show $d\Theta/dt$, from what can be seen

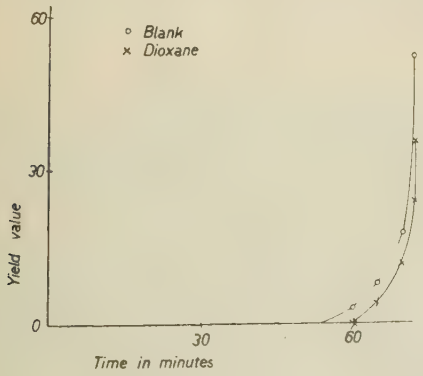


Fig. 6a

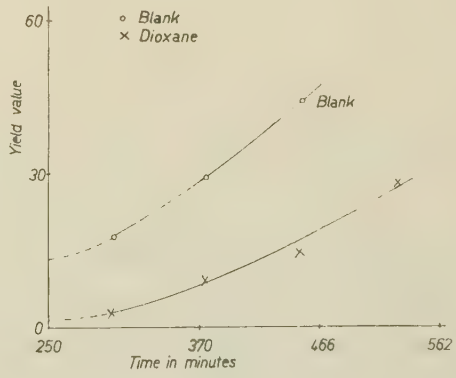


Fig. 6b

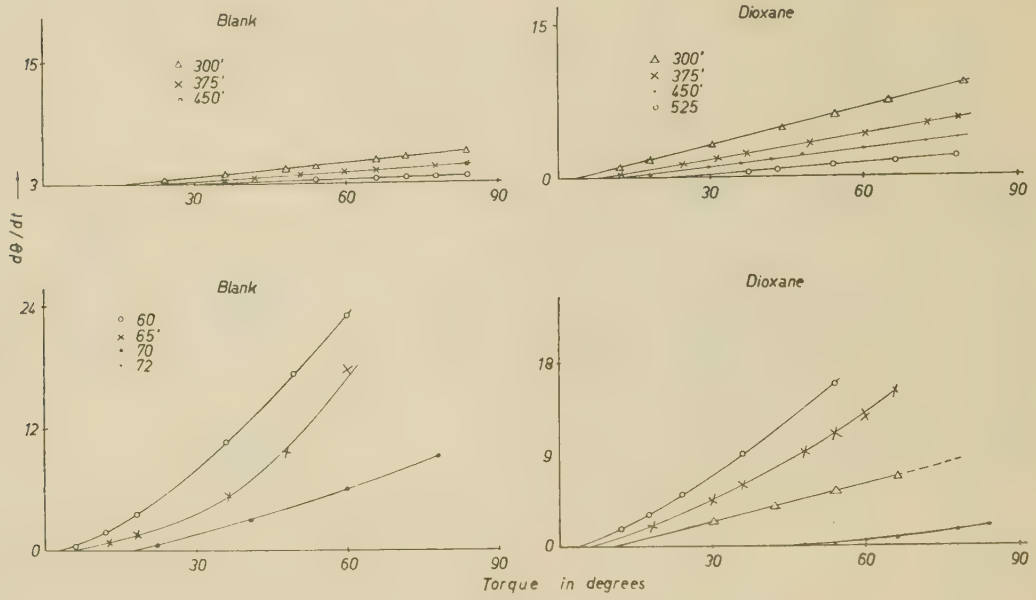


Fig. 6c

Fig. 6a—c. Effect of dioxane on the yield value of casein glue

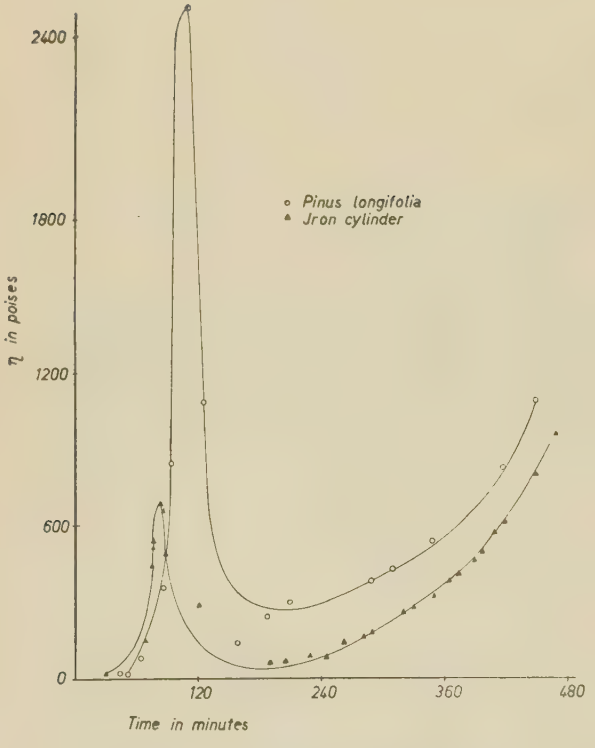


Fig. 7. Effect of the nature of the solid interface on the variation of viscosity with time

f.i. of the yield values. All these show the influence of the surface and generally higher yield values are obtained with wood than with iron.

Results obtained with the penetroviscometer

With the penetroviscometer the nature of the solid was investigated with wood, brass, glass and ebonite rods. The relation between depth of immersion and time, depth of immersion and logarithm of time, and viscosity-time are shown in fig. 9. With this viscometer the nature of the solid is more pronounced as the thickness of the adhesive layer is small.

Resorcinol adhesive

Some results obtained with a commercial sample of resorcinol formaldehyde adhesive are shown in figs. 10. The curves differ from those of casein and the system is almost Newtonian with practically no or little yield value.

Summary

The rheological changes taking place in the casein-sodium hydroxide adhesive system have been studied with a rotating type viscometer as also with a penetroviscometer and the results reported. From the viscosity-time curve which could be divided into five parts it is considered that the casein molecule gets at first unfolded, then possibly gets broken up to small chains, before cross linking and gel formation takes place. In the early stages the system is almost Newtonian but later it becomes non-Newtonian with a yield value.

The influence of various factors like the period of soaking of the casein, the alkali concentration, protein concentration, temperature, denaturing agents and other chemicals, and the nature of the adhesive/adherend interface was studied with interesting results

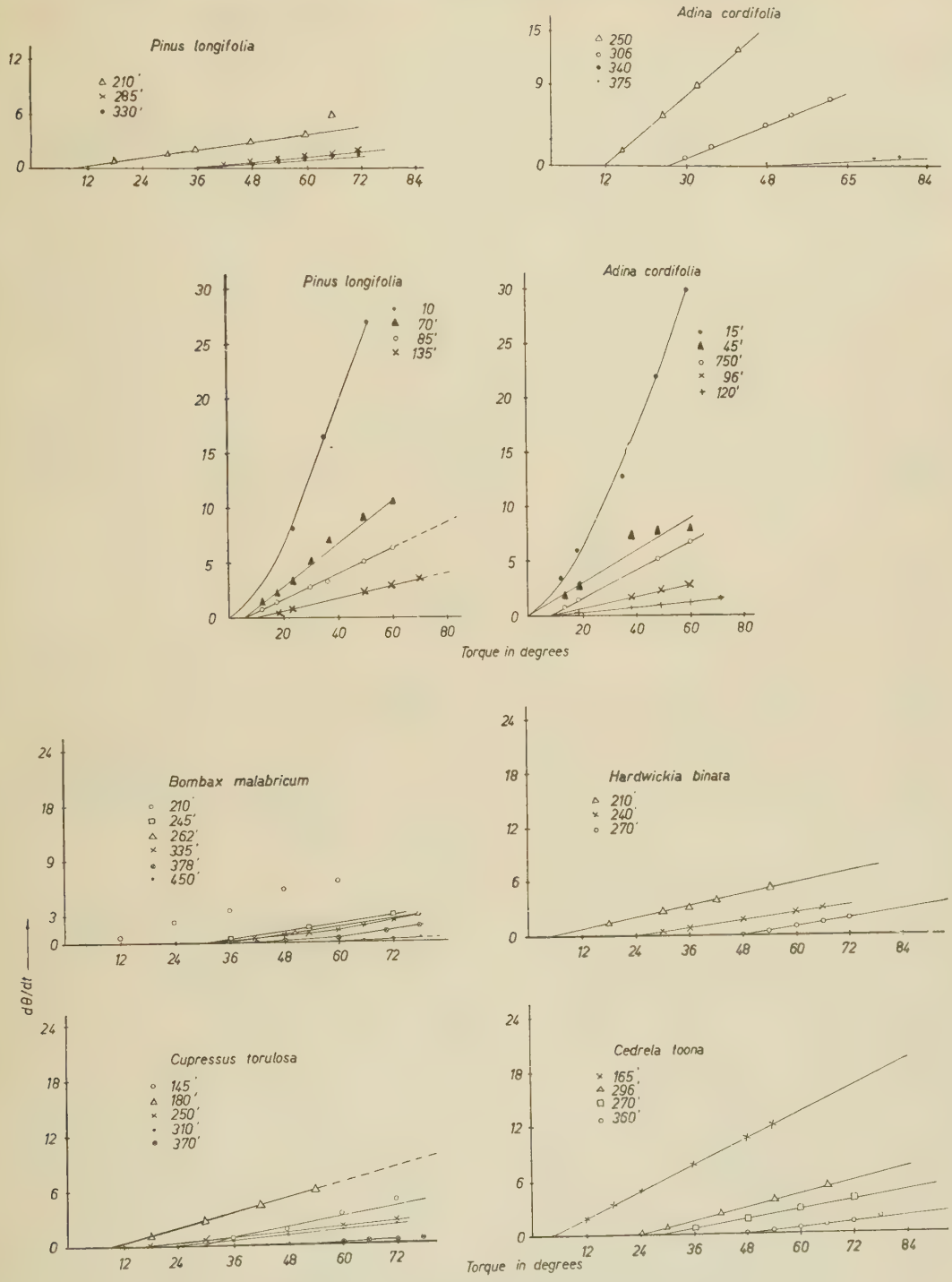


Fig. 8. Effect of the nature of the solid interface on the yield value of casein glue

Soaking was found to increase the rate of unfolding of the sphero-molecules; with denaturing agents the rate of change of viscosity on the addition of alkali was found to be high. Hydrogen bond inhibitors adversely affected the rate of change of viscosity and yield values. The nature of the solid interface had considerable effect, the changes being more rapid with wood.

A commercial sample of resorcinol-formaldehyde adhesive was found to be almost Newtonian in behaviour with practically little or no yield value.

Zusammenfassung

Die rheologischen Veränderungen in Kasein-Natriumhydroxyd-Klebstoffsystemen wurden mit einem Rota-

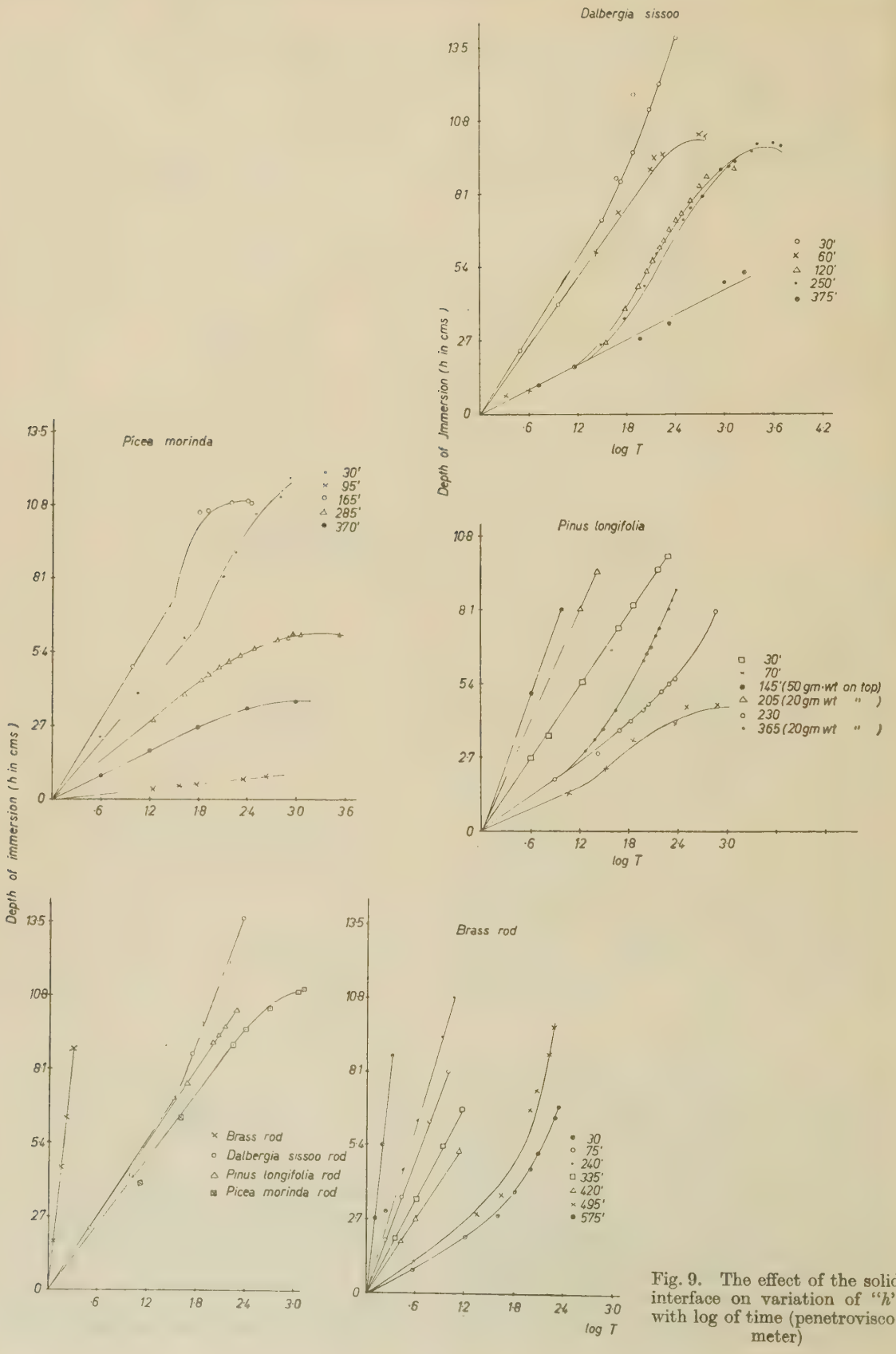


Fig. 9. The effect of the solid interface on variation of "h" with log of time (penetroviscometer)

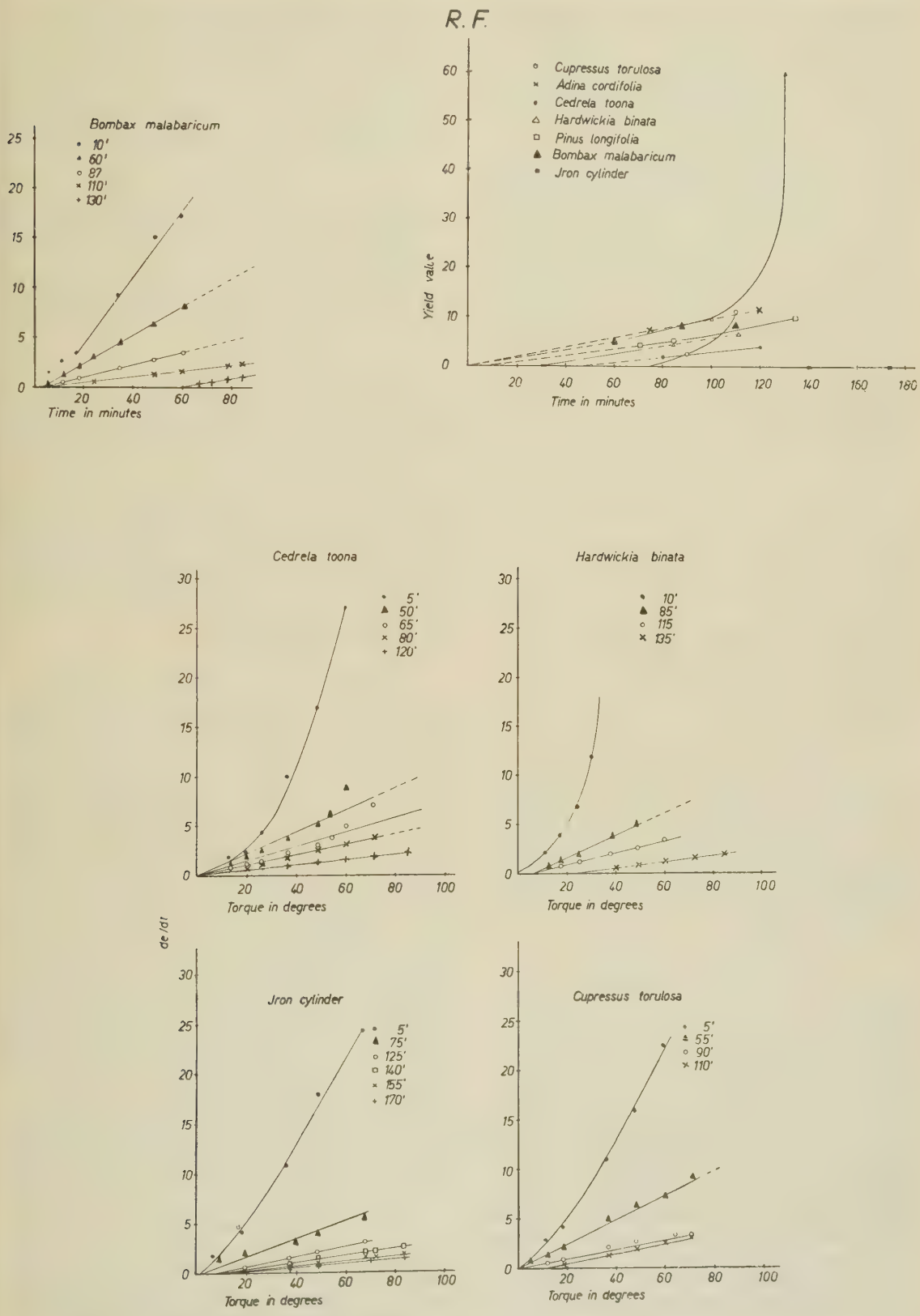


Fig. 10. Effect of the nature of the solid interface on yield values (resorcinol-formaldehyde)

tionsviskosimeter und einem Penetrometer untersucht. Aus der Viskositäts-Zeitkurve, die in fünf Abschnitte unterteilt werden kann, wird geschlossen, daß die Kasein-Moleküle zuerst entfaltet werden, dann vielleicht in kleinere Ketten auseinanderbrechen, ehe sie sich vernetzen und Gel-Bildung eintritt. In den frühen Stadien ist das System beinahe newtonisch, aber später wird es nicht-newtonisch mit einer Fließgrenze.

Der Einfluß verschiedener Faktoren, wie der Tränk-Periode, der Alkali-Konzentration, der Protein-Konzentration, der Temperatur, der Denaturierungsmittel und anderer Chemikalien, sowie der Natur der Klebstoff/Klebefläche wurde mit interessanten Ergebnissen studiert. Die Tränkung vermehrt die Geschwindigkeit der Entfaltung der Kugelmoleküle. Durch denaturierende Chemikalien wächst die Geschwindigkeit der Viskositätsänderung bei Zufügen von Alkali. Stoffe, die Wasserstoffbrückenbildung unterbinden, verlangsamen die Viskositätsänderung und die Fließgrenze. Die Natur der festen Oberfläche hat beträchtlichen Einfluß, wobei die Veränderungen bei Holz schneller ablaufen.

Eine handelsübliche Probe von Resorcinol-Formaldehyd-Klebstoff ergab beinahe newtonisches Verhalten mit praktisch kleiner oder keiner Fließgrenze.

References

1) Alfrey, T., J. Coll. Sc., **4**, 283 (1949).
2) Bikerman, J. J., J. Coll. Sc. **3**, 75 (1948).
3) Clark, A. A. and H. J. Hodsman, Soc. Chem. Ind. Trans. **56**, 67 (1937).
5) Mardles, E. J., et al, Nature, **164**, 324 (1949).
6) Meyer, K. H. and H. Mark, Nature, **167**, 736 (1951).

Aus dem Privatlaboratorium Dr. R. Köppen, Bad Salzuflen, in Anlehnung an das Tierzucht-Institut der Universität Kiel

Über eine neue Adsorptions-Analyse für Carotine in Blattgrün-Farbstoffen

Von R. Köppen

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 26. November 1953)

Problemstellung

Das Verfahren der Carotin-Bestimmung in Trockengrünfuttern hat bisher die Nachteile,

1. nicht so zuverlässig zu sein, wie es für quantitative Bestimmungsmethoden im allgemeinen erforderlich ist,
2. einen so hohen Arbeitsaufwand und Kosten zu erfordern, daß eine laufende Kontrolle von Trockengrünmehlen nicht so erfolgen kann, wie es wünschenswert ist und im Interesse der rationellen Futterverwertung und -lagerung liegt.

Die Gründe für diese Nachteile zu erforschen und Versuche mit dem Ziel anzustellen, eine billige und sichere Bestimmungs-Methodik auszuarbeiten, war das Ziel dieser Arbeit.

Zur bisherigen Methode und einige Versuche dazu

Die heute für die Trockengrünfutter-Bewertung wichtige Carotin-Bestimmungsart fußt bekanntlich auf der von Tswett ersonnenen Chromatographie, die von R. Kuhn und Brockmann übernommen wurde (1). Dazu wird besonders eine von Lenkeit und Becker erprobte Gestaltung der Apparate für Serienuntersuchungen vorgeschlagen (2). Hierzu sei auch auf eine zusammenfassende Mitteilung von Irion und Moldrix verwiesen. (3). Zahlreiche andere Veröffentlichungen mit dem Ziel, die Carotin-Bestimmung im Grünfutter rascher und einfacher zu gestalten, liegen im In- und Ausland vor. Trotz dieser angedeuteten Vorschläge zeigt aber die Praxis, daß sich Ergebnisse nur schwierig einheitlich gestalten lassen.

Die chromatische Adsorptionsmethode stellt ursprünglich nicht eine quantitative Bestimmungsart dar, sondern das Hauptanwendungsgebiet ist die Prüfung eines Stoffes auf Einheitlichkeit und die Anreicherung und Reinigung von Substanzen bis hinab zu den kleinsten Mengen. Die vorliegende Arbeit begann damit, die chromatischen Verfahren als analytische Arbeitsmethoden praktisch zu prüfen und bei Möglichkeit Verbesserungen zu schaffen. Dazu mußte zunächst der Grund dafür ausfindig gemacht werden, warum Carotin in der Praxis oft weniger aufgefunden wird, als nachweislich in der zur Analyse gelangenden Lösung vorhanden ist. Daß wirklich die analytischen Werte zu gering ausfallen können, dafür haben Wilstaedt und Witt einen einfachen Beweis dadurch gebracht, daß sie Carotin z. B. mit Xanthophyll mischten und eine Lösung davon nach Adsorption der Pigmente und Elution des Carotins kolorimetrisch untersuchten (4). Sie fanden nur 70% des Pigments wieder. Für ein nicht einheitliches und falsches Ergebnis ist besonders stark das Adsorptionsmittel, meistens als Aluminiumoxyd angewendet, verantwortlich. Dieses Oxyd kann bekanntlich in den verschiedensten Aktivitäten vorliegen. Die Stärke der Oberflächenaktivität wird festgelegt durch die sogenannte Azobenzol-Zahl, die sich daraus ergibt, daß man den Verlust an Azobenzol als Azobenzolzahl aus einer 0,1-molaren Lösung durch das Adsorptionsmittel feststellt und nach der Formel

$$x = \frac{a}{m} \cdot (C_1 - C_2)$$

die adsorbierte Menge in Mol pro Gramm Adsorbens (x) berechnet. Dabei bedeuten: a = Volumen der Farbstofflösung (Cyclohexan) in ccm, m = Adsorbens in g, C_1 = Anfangs- und C_2 = Endkonzentration der Farbstofflösung in Mol/ccm (5).

Es wurde gefunden, daß die Aluminiumoxyde mit den Aktivitätsstufen I und II, d. h. mit den Azobenzolzahlen 26 und 21 × $10-10^5$ Mol/g für die vorliegenden Arbeiten von vornherein ausschieden. Die damit erhaltenen Carotin-Werte konnten sehr viel geringer ausfallen als mit schwächer aktiven Aluminiumoxyden, dadurch, daß entweder nach der Elution mit Benzin-Benzol-Lösungen sichtbar eine unten gelbe Carotin-Zone erhalten blieb, oder daß anomale Steigerungen bei Adsorptionsanalysen der gleichen Lösungen mit schwächer altiven Aluminiumoxyden auf eine katalytische Zersetzung bei den stark aktiven Adsorbenten hindeuteten. In den Bereich der genaueren Untersuchungen wurden zwei Aluminiumoxyde mit den Azobenzolzahlen 16,2 und $8{,}4 \cdot 10^{-5}$ gezogen. Sie stammten aus einem einmal standardisierten Aluminiumoxyd nach Brockmann von der Firma Merck. Das Präparat war aber trotz Originalverpackung nach mehreren Jahren vollständig inaktiv geworden. 100 g davon wurden etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 350° erhitzt und dann mit wechselnden Mengen des nicht erhitzten Materials vermischt. Die hier interessierenden Verhältnisse zwischen erhitztem zu nicht erhitztem Präparat betrugen 1 : 2 und 1 : 1. In einwandfrei verschlossenen Stöpselflaschen wurden die Mischungen aufbewahrt und erstmalig nach 12 Stunden Gleichgewichtsverteilung Proben davon entnommen. An ihnen wurden die beiden geringen Azobenzolzahlen bestimmt. Trockengrünfutter-Extrakte, die mit Benzin nach Booth gewonnen waren (6), zeigten bei Anwendung von 7 cm langen und 1 cm lichten Durchmesser betragenden Säulen aus 2 verschieden starken Aluminiumoxyden folgende Werte.

50 ccm Extrakt aus	Al_2O_3 mit Azobenz.-Zahl	Gefund. Carotin
	$16{,}2 \times 10^{-5}$	0,115 g/kg
1,109 g Trockenklee	$8{,}4 \times 10^{-5}$	0,138 g/kg
0,809 g Trockengras	$16{,}2 \times 10^{-5}$	0,103 g/kg
	$8{,}4 \times 10^{-5}$	0,153 g/kg

Es zeigten sich für die analytische Praxis nicht tragbare Differenzen im Ergebnis. Die Unterschiede sind in diesem Falle beim Klee kleiner. Anders wirkende Begleitsubstanzen als im Gras schienen dafür verantwortlich zu sein. Ein Klee-Extrakt wurde mit einem später näher gekennzeichneten Calciumcarbonat mit Kieselsäure-Auflage geschüttelt, wobei ein Teil der Begleitstoffe, aber nicht die Carotine adsorbiert wurden. Einmal wurde der nicht behandelte Extrakt in der Aluminiumoxyd-Säule adsorbiert und eluiert:

1,250 g Trockenklee in 50 ccm extrahiert	Al_2O_3-Azobenzol-Zahl	Carotin-Menge/kg
Dasselbe, nur nach $CaCO_3$-Vorbehandlung	$= 8{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,152 g 0,072 g

Dieses Beispiel zeigt, daß ein größerer Teil Carotin aus der Adsorptionsmasse nicht mehr eluiert wird, wenn die Begleitsubstanzen in der Menge abnehmen. Ein prinzipiell gleiches Ergebnis gibt der Vergleich einer Bestimmung des Carotins mit Hilfe einer zur Kennzeichnung aller Pigmente des Blattgrüns bereiteten Säule aus Puderzucker, Calciumcarbonat und Aluminiumoxyd gegenüber einer Bestimmung mit Hilfe der lediglich aus Aluminiumoxyd aufgebauten Säule. Beim Adsorptionsmittel-Gemisch wurden die Schichten Puderzucker als oberste, Calciumcarbonat als mittlere je 4 cm lang und die Schicht aus dem schwach aktiven Aluminiumoxyd 3 cm lang als unterste gewählt. Es wurde gefunden:

50 ccm Benzin-Extrakt aus	Adsorptionsmasse,	g Carotin kg
0,0571 getrockneten Spinat-Blättern	Zucker $CaCO_3$ und Al_2O_3	0,440
	Al_2O_3 allein	0,480

In der kombinierten Säule hat die Anzahl der Begleitstoffe abgenommen, wenn die Lösung das Aluminiumoxyd berührt; denn an der Färbung des Zuckers und Calciumcarbonates sah man, daß bereits hier Pigmente festgehalten wurden.

Von vornherein weniger und ganz andere Begleitstoffe lagen in einem sogenannten reinen Carotin des Handels, vermutlich aus Karotten gewonnen, vor. Nach unseren Bestimmungen war allerdings nur etwa 50% der Masse wirklich Carotin. Trotzdem ist im Blattgrün-Extrakt der Anteil des Carotins in den Pigmenten sehr viel geringer. Beide Pigmentgemische, d. h. ein Extrakt aus einem Handelscarotin und ein Extrakt aus Trockengrünmehlen unterschieden sich dadurch stark, daß sich das vom schwach aktiven Aluminiumoxyd aufgenommene Carotin des Handelscarotins sehr viel schwerer, sogar mit reinem Benzol nicht vollständig eluieren ließ. Erst Zusatz geringer Mengen Methylalkohol zum Benzol führten zum Ziel.

Auch andere Begleitstoffe, wie Sterine oder Ester aus Glycerin mit ungesättigten Fettsäuren, können für die Elution von großer Bedeutung sein. Dies zeigte ein Versuch, bei dem Olivenöl künstlich einem Extrakt zugesetzt war:

Substanz	Al_2O_3-Azobenzolzahl	Lösung 50 ccm Benzin	Carotin/kg Trockenmehl
Grünhafer	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	50 ccm Benzin	0,076 g
1,145 g		+ 0,5 g Olivenöl	0,083 g

Der Unterschied der beiden gefundenen Carotin-Mengen war in diesem Fall zwar nicht bedeutend. Doch war durch den Zusatz des Olivenöls die Bindung des Carotins an das Aluminiumoxyd so schwach, daß schon bei Durchgabe des Benzin-Extraktes durch die Säule eine Carotin-Zone als scharf abgegrenzter Ring sofort langsam durch die Säule wanderte und mit der Lösung ohne Elutions-Flüssigkeit austrat. Der Austritt unten mit dem Benzin erfolgte, als ungefähr $^1/_4$ der Lösung die Säule durchströmt hatte.

Die verschiedenen Begleitstoffe, wie sie auch von vornherein in Natur in wechselnden Mengen wirkungsvoll auf die Adsorptions- und Elutionsverhältnisse vorhanden sind, auch in den Grünfuttern ohne jeden Zusatz, lassen also eine allgemein gültige Normierung des Adsorptionsmittels für Serienbestimmungen in Säulen nach Tswett unsicher erscheinen.

Berücksichtigt man zudem, daß Aluminiumoxyd mit gleichbleibender Aktivität in der gewerblichen Praxis nicht zu unterschätzende Vorsichtsmaßnahmen und Kontrollen verlangt, so schienen die Arbeitsergebnisse früherer Autoren und die vorliegenden Grund genug, Versuche mit anderen Adsorptionsmitteln und -methoden zu un-

ternehmen. Nach Abschluß dieser Arbeit wurde ein Vorschlag für eine einheitliche, einfach zu handhabende Methode an die Landwirtschaftlichen Untersuchungsämter zur Carotinanalyse durch Becker und zahlreiche Mitarbeiter gemacht (7). Die Abtrennung der Carotinfraktion erfolgt dadurch, daß die Säule, durch die der Benzinextrakt fließt, mit Kartoffelstärke (DAB 6) gefüllt ist. Die Kartoffelstärke adsorbiert die Blattgrünpigmente außer den Carotinen, so daß eine Eluierungsflüssigkeit gespart wird. Doch ist, wie aus eignen Versuchen bekannt ist, die Aktivität der Stärke sehr gering. Bei der erforderlichen Höhe, mit der eine Stärke-Säule aufgeschichtet werden muß, ist die Durchflußzeit des Untersuchungsextraktes und der erforderlichen Menge Waschbenzin größer als die Adsorptions- und Elutionszeit bei einer Säure aus gekörntem Aluminiumoxyd. Auf die Vorschläge optischer Art wird auch noch kurz eingegangen.

Versuche zu einem neuen Untersuchungsverfahren

Als einfachste Möglichkeit für die Praxis muß das Arbeiten mit einem Adsorptionsmittel gelten, das alle Pigmente außer Carotinen adsorbiert. Aber in Änderung des Arbeitsverfahrens nach den Vorschlägen von Becker und Mitarbeitern (7) muß dabei an ein Adsorptionsmittel gedacht werden, das in einfachster Weise zum Untersuchungs-Extrakt gegeben und durchgeschüttelt alle Pigmente außer den Carotinen adsorbiert. Dann muß eine Lösung übrigbleiben, in der das gelöst zurückgebliebene Carotin kolorimetrisch oder photometrisch bestimmt und der gefundene Wert direkt auf den Ausgangs-Extrakt bezogen werden kann, wenn keine Anreicherung durch negative Adsorption einen außerhalb der normalen Fehlergrenze höheren Carotin-Gehalt vortäuscht. Die für Serien-Untersuchungen umständliche und zeitraubende Methodik in einer aufgeschichteten Säule wird dann entbehrlich.

Schon Tswett sprach davon, daß Carotin der einzige Farbstoff im Blattgrün sei, der sich aus Petroläther nicht durch Sacharose, Inulin und Calciumcarbonat adsorbieren läßt (8). Darum wurden im Verlauf der vorliegenden Arbeit die diesbezüglichen Versuche zunächst mit Calciumcarbonat aufgenommen. Es wurde gefunden, daß trockenes Calciumcarbonat, auch in der aktivsten Form kalt gefällt, gewaschen und auf 150° nach vorsichtigem Trocknen erhitzt, nicht unbedingt Xanthophyll adsorbieren braucht; denn die nachträgliche Behandlung in der Aluminiumoxyd-Säule ließ in Lösung außer Carotinen zurückgebliebene Pigmente erkennen. Eine große Anzahl von Calciumcarbonaten verschiedener Herkunft, durch uns vor der Verwendung auf 150° erhitzt, adsorbierten überhaupt keinen Farbstoff aus Grünklee-Extrakten.

Von Handelserzeugnissen zeigte Schlämmkreide die größte Oberflächenaktivität. Aber auch sie reichte nicht aus, mit Sicherheit die gewünschte Adsorptions-Trennung zu ermöglichen.

Ein anderes biologisches Kalkpräparat stellt das Mehl aus Herzmuschelschalen dar, das nach einem deutschen Patent (9) für therapeutische Zwecke hergestellt wurde. Dieses Muschelschalen-Mehl zeigte in Kleegrün-Extrakten die Wirkung, alle Pigmente außer Carotin aus Benzin zu adsorbieren. Zwar kann wenig über die für eine ständige Verwendung notwendige Konstanz ausgesagt werden, und die dunkelgraue Tönung im benetzten Zustand läßt die adsorbierten Farbstoffe praktisch nicht erkennen. Darum wurden auf chemischem Wege Calciumcarbonate mit Zusätzen dargestellt mit dem Ziel, durch die Zusätze die Oberflächenaktivität zu erhöhen. Wurde aus einer Calciumchloridlösung mit einer Sodalösung, der etwas Wasserglas zugesetzt war, das Carbonat gefällt und gewaschen, dann wurde ein aktives Pulver nach Trocknen auf dem Wasserbad und Erhitzen auf 150° erhalten. Bei der Fällung mußte Soda in schwachem Überschuß angewandt werden. Als Wasserglas-Zusatz wurde eine Menge verwendet, der etwa 10% SiO_2 entsprach. Das so erhaltene Material erwies sich als oberflächenaktiv für die Blattgrün-Pigmente in Benzin, Petroläther und Pentan mit Ausnahme für die Carotine. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß sowohl im Muschelschalenmehl erhebliche Anteile Kieselsäure vorhanden sind, als auch, daß die verwendete Schlämmkreide, in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniummolybdat eine gelbe Farbe anzeigte, die auf das Vorhandensein von Kieselsäure auch hier hindeutete.

Die zu feinem Pulver zermahlenen Adsorptionsmittel fielen in Petroläther oder Pentan sofort zu Boden. Wenn aber Blattgrünfarbstoffe in den Flüssigkeiten gelöst waren, dann zeigten sich Suspensionen, so-

lange noch adsorptionsfähige Stoffe in Lösung waren, aber wegen Besetzung der Oberflächen der Aktivmasse nicht mehr aufgenommen werden konnten. Erst dann, wenn nach Zusatz weiterer Adsorptionsmittel die zur Aufnahme geeigneten Pigmente, d. h. außer Carotin alle Blattgrünfarbstoffe, aus der Lösung verschwunden waren, flockte das Adsorptionsmittel aus. Danach wurde praktisch, jedenfalls von dem später ausschließlich angewandten Kieselgel als Adsorptionsmittel, kein Farbstoff mehr aufgenommen, wie die nachstehende Tabelle zeigt. Doch für alle Adsorptionsmittel ist ein Ausflocken kein Beweis dafür, daß nun unbedingt gar kein Farbstoff mehr adsorbiert zu werden braucht.

Tabelle

Gramm Kieselgel/10 ccm Trockenklee-Extrakt aus 0,25 g Trockengrünpulver	Extinktion
0,1	über 1,0
0,2	0,49 — beginnen-
0,3	0,47 de Koagula-
0,6	0,47 tion

Im Handelsbenzin DAB waren von vornherein in geringer Menge farblose Stoffe enthalten, die Suspensionsbildung bei Zugabe einer geringen Menge des Calciumcarbonat-Kieselsäure-Gemisches veranlaßten. Eine weitere, geringe Zugabe des Carbonats veranlaßte nach Durchschütteln auch hier Ausflockung.

Bei der beobachteten Suspensions-Verteilung handelt es sich offenbar um eine Schutzwirkung der aus dem Blattgefüge gelösten, bzw. der im Benzin bereits vorhandenen Stoffe auf die zur Anwendung kommenden Adsorptionsstoffe, wie sie für die Verhältnisse in wäßrigen Lösungen bekanntlich bereits von Zsigmondy und seiner Schule behandelt wurde (10). Um eine Übersicht über die Art der grundsätzlich geeigneten Adsorptionsmittel, geeignet zu einer wünschenswerten Trennung der Blattgrün-Pigmente voneinander, zu gewinnen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Verschiedene Blattgrünextrakte als Lösungen in Benzin DAB, Petroläther vom Siedepunkt von etwa 50° oder Pentan wurden nach Einwirkung von verschiedenartigen Adsorptionsmitteln, meistens bis zu ihrer Koagulation, behandelt, und nach Zentrifugieren oder Filtration durch ein sehr durchlässiges, kleines Papierfilter wurde der anscheinend vorliegende Carotingehalt bei den Proben kolorimetrisch festgestellt, deren Lösungen auf Grund der Farbtönung einwandfrei erschienen. Als z. T. schon erwähnte Adsorptionsmittel wurden verwendet:

1. Calciumcarbonat, heiß aus Calciumchlorid mit Sodalösung gefällt,
2. Calciumcarbonat, kalt aus Calciumchlorid mit Sodalösung gefällt,
3. Calciumcarbonat, heiß wie 1. gefällt, nur daß der Sodalösung etwas Wasserglas in Mengen zugegeben war, daß etwa 10% Siliciumdioxyd im Endprodukt vorhanden war,
4. Calciumcarbonat, mit wenig Kieselsäure wie 3., nur kalt gefällt,
5. Herzmuschelschalenmehl,
6. Kieselgelpulver 20 der Firma Heydn, Dresden, benetzendem Wasser eine schwach alkalische Reaktion verleihend,
7. Kalium-Magnesiumhydrocarbonat,
8. Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat, kurz erhitzt,
9. Kalciumcarbonat,
10. Pulverisiertes Geräteglas,
11. Talkum der Firma Merck, Darmstadt,
12. Aluminiumoxyd, Calciumhydroxyd und Magnesiumoxyd.

Die Extrakte aus den Grünmehlen waren nach dem Vorschlag von Booth in heißem Benzin gewonnen (6). Doch war das Verfahren insofern etwas geändert, als daß das zur Anwendung kommende Lösungsmittel in 3 Teile getrennt war. Der erste Teil wurde 15 Minuten mit dem Grünmehl gekocht, durch ein kleines Filter in eine Sammelflasche, vom Mehl vorsichtig abgegossen, gefüllt und dann der zweite Teil mit dem Mehl zwecks Extraktion gekocht. Der letzte Teil Lösungsmittel kam siedend etwa 2 Stunden lang zur Einwirkung. Die 3 vereinigten Lösungen ergaben den Untersuchungsextrakt. Mit solch gewonnenen Extrakten wurden Wirkungen folgender Art beobachtet:

Die Präparate 3—10 nahmen die meisten Pigmente aus den Benzin-Extrakten auf, und nach Koagulation blieben Carotine in Lösung. Nr. 11, Talkum, adsorbierte in einer bisher nicht näher festgelegten und für den vorliegenden Aufgabenbereich ungeeigneten Weise. Die Farbe in der Lösung nahm zwar ab, aber die Farbtönung sprach nicht dafür, daß nur Carotin in Lösung blieb und alle anderen Pigmente adsorbiert wurden. Auch eine Koagulation setzte bei stufenweiser Steigerung des Talkums nicht plötzlich ein, wie es bei den meisten anderen Substanzen deutlich der Fall war.

Eine besondere Art Adsorptionsmittel stellten die unter 12 angeführten Beispiele dar, wenn sie genügend frei von Wasser waren. Sie nahmen aus Benzin alle Pigmente einschließlich der Carotine auf. Gleicher Art waren die Beobachtungen, wenn als Lösungsmittel Petroläther und Pentan verwendet wurden.

Quantitative Bestimmungen wurden mit Hilfe folgender, nicht Carotin adsorbierender Präparate gemacht und gefunden, wenn bei jeder Probe 10 ccm Extrakt aus 0,25 g Trockenklee mit den notwendigen Mindestmengen Adsorptionsmittel behandelt wurden.

Menge	Adsorptionsmittel	Gefundene Menge Carotin/kg Grünpulver
0,70 g	Kieselgel 20	0,135 g
0,75 g	Kieselgel 20, erhitzt	0,105 g
3,00 g	Calciumcarbonat mit SiO_2	0,114 g
2,5 g	Kalium-Magnesiuhydrocarbonat	0,135 g
4,0 g	Muschelschalenmehl	0,129 g

Ein Vergleich von wasserhaltigem Kieselgel mit wasserfreiem Gel führte auch bei Extrakten aus Luzern-

Grünmehlen zu Unterschieden gleicher Größenordnung. Es entsprachen 0,13 g Trocken-Luzerne 10 ccm Extrakt.

Menge	Adsorptionsmittel	Carotin pro kg Grünpulver
0,50 g	Kieselgel 20	0,092 g
0,50 g	Kieselgel 20 erhitzt,	0,066 g

Wenn man sich die Adsorptionsmittel 3—10 genauer betrachtete, die sich bei den qualitativen und quantitativen Untersuchungen als geeignet dafür erwiesen, außer Carotinen die Blattgrünpigmente zu adsorbieren, dann ließ sich folgendes aussagen. Es handelt sich um Stoffe, welche sich erfahrungsgemäß mit einer dünnen Wasserhaut überziehen. Speziell für Kieselgele liegen darüber schon frühere Beobachtungen vor (11). Diese Voraussetzung allein genügte aber noch nicht für die gewünschte spezifische Adsorptionsfähigkeit. Es mußte noch die Bedingung erfüllt werden, daß nach Benetzen des Adsorbens mit destilliertem Wasser das Netzwasser eine schwach alkalische Reaktion erhielt. Experimentell am einfachsten ließen sich die Verhältnisse an Kieselgelen auf die gewünschten Wirkungen hin einstellen. Ein Kieselgel mit neutralem oder saurem Netzwasser, welches auch Carotin aus einer Benzinlösung entfernte, wurde dadurch gebrauchsfähig und ließ die Carotine in der Lösung zurück, wenn man unter Wasser Hydroxylionen bis zu einem p_H-Wert von 8—8,4 durch Alkalizugabe einstellte, das Wasser abfiltrierte und verdampfte. Die günstigst vorhandene Wassermenge hängt von der Oberflächengestaltung des Trockengels ab. In Zukunft wurde das erwähnte Kieselgel 20 der Firma Heydn für die einfachste Handhabung zur Adsorption verwendet, indem man etwa 0,5 g mit 10 ccm Pigmentextrakt gut durchschüttelte.

Der Einfluß der Wasserhaut auf dem Kieselgel zeigte sich bei Extrakten aus frischgetrockneten Spinatblättern, die in beschriebener Weise durch Kochen mit Benzin dargestellt waren. Die Blätter waren zuvor im Laboratorium in einem warmen Luftstrom bei etwa 60° getrocknet und waren die ersten Frühjahrs-Erzeugnisse aus Mistbeeten. Für die einzelnen Adsorptionen, die in ihrer Art quantitativ verglichen wurden, waren die jeweiligen Adsorbentien aus einem einheitlichen Kieselgel, bei 500° entwässert, durch stufenweise Wasserzugabe gebildet. Das Benetzungswasser des Kieselgels hatte vor dem Erhitzen einen p_H-Wert von 8,4 und nach dem Erhitzen von 8,9. Gemessen war dies an möglichst wenig zum Gel zugegebenem Wasser mit Hilfe des Wulfschen Folienkolorimeters. Das wasserfreie Kieselgel wurde in zahlreiche Glasstöpselflaschen unterteilt, mit wechselnden Mengen Wasser versetzt und von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Nach ca. 18 Stunden wurde angenommen, daß das Wasser sich inzwischen gleichmäßig verteilt hatte. Jedesmal 10 ccm des Trockenspinat-Extraktes wurden mit je 0,5 g eines der Gele behandelt. Der SiO_2-Gehalt nahm also kontinuierlich ab, weil das Wasser als Gewichtsanteil mit eingewogen wurde. Die kurz unter Vermeidung von Flüssigkeitsverlust mit dem Adsorbens geschüttelte Lösung wurde nach Zentrifugieren photometrisch untersucht. Dabei zeigte der durch die Abb. 1 wiedergegebene Verlauf, daß von einer geringeren Anfangsextinktion ab sich rasch ein konstanter Wert bei höherem Wassergehalt einstellte, der bis zu dem hohen Wassergehalt von 3 Mol pro 1 Mol SiO_2 bestehen blieb und erst dann rasch anstieg. Interessant war jene Beobachtung, daß bei Kieselgelen mit einem Wassergehalt unter 0,3 Mol pro 1 Mol SiO_2 die Koagulation langsamer und zu sehr viel feineren Flocken einsetzte als bei einem Wassergehalt von 0,45 Mol an. Aus der beobachteten Extinktion und der angewendeten

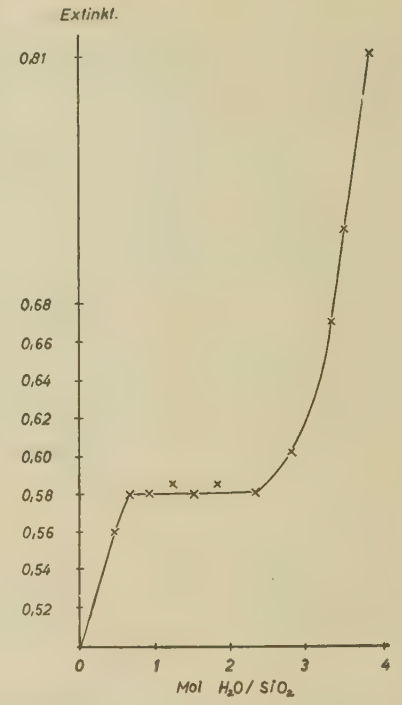


Abb. 1. Abhängigkeit der in Lösung bleibenden Pigmente bei Spinat-Grünextrakten vom Wassergehalt des adsorbierenden Kieselgels.

Menge Trockenmehl berechnete sich der Carotingehalt auf 0,405 g/kg. Nach der Methode von Kuhn und Brockmann ergab die Bestimmung bei Anwendung von schwach aktivem Aluminiumoxyd einen Wert von 0,419 g Carotin/kg.

Im allgemeinen zeigten die Extrakte aus Grünmehlen anderer Pflanzen ein ähnliches Bild. Nur die Konstanz des Extinktionswertes blieb nicht über ein so großes Gebiet wechselnden Wassergehaltes im Kieselgel erhalten. Bei alten, überwinterten Trockenkleemehlen waren die Verhältnisse nicht immer so ausgeprägt. Ob das Alter oder eine zu starke Trockenerhitzung Grund dafür waren, ließ sich bisher nicht mit Sicherheit entscheiden. Eine Konstanz des Extinktionswertes ließ sich aber auch dann zeigen, wenn der Verlauf bei Zugabe eines nicht so stark heteropolaren Lösungsmittels, wie es eine Flüssigkeit wie Wasser darstellt, geprüft wurde. Es zeigte dies der Versuch, wenn zu einem Kieselgel, das 0,5 Mol Wasser pro 1 Mol SiO_2 enthielt, stufenweise ein besonderes Lösungsgemisch zugegeben wurde. Dies Gemisch bestand aus 0,1 ccm Methanol, 5 ccm Benzol und 45 ccm Benzin. Die Abb. 2 zeigt die Wirkung, daß wieder ein steiler Anstieg bis zu einem relativ lange konstant bleibenden Wert erfolgt. Danach deutet ein erneuter steiler Anstieg an, daß nun auch andere Farbträger als die Carotine in Lösung bleiben. Damit wurde wahrscheinlich gemacht, daß auch in dem behandelten komplizierten Pigmentgemisch die Adsorption durch Kieselsäure mit einem Wassergehalt um 0,5 Mol pro 1 Mol SiO_2 nicht nur eine einfache Konzentrations-Abhängigkeit ist. Darum konnten Kieselgele mit geeignetem Wassergehalt und Oberflächengestaltung auch bei komplizierten Pigmentgemischen, wie sie bei Klee-Extrakten vorliegen können, für einfachste Carotinbestimmungen verwendet werden. Der Arbeitsgang war wieder so, daß nach Durchschütteln des Extraktes mit Kieselgel und Zentrifugieren die photometrische Untersuchung folgte.

Beispiele solcher Untersuchungen werden nachfolgend in ihren Ergebnissen mit den Resultaten nach der klassischen chromatographischen Methode verglichen. Für die Aluminiumoxyd-Säule wurde wieder das Oxyd mit der Azobenzolzahl $8{,}4 \cdot 10^{-5}$ verwendet. Für die neue Untersuchungsmethode war der rasche und immer gleichartige Gang folgender: 10 ccm Extrakt wurden in einem mit Glasstöpsel verschließbaren, sich oben verjüngenden Zentrifugenglas mit 0,5 g Kieselgel ($SiO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ mit Volumen-Kennzeichnung als Schüttgewicht 1 ccm=0,3 g Gel) etwa 1 Minute durchgeschüttelt. Das Kieselgel setzte sich sofort in groben Flocken zu Boden. Nur bei Klee-Extrakten zeigten sich außergewöhnliche Zustände bisweilen dadurch an, daß das Kieselgel nicht sofort ausflockte. Dann war es nötig, nochmals 0,2—0,3 g Kieselgel zuzugeben, damit nun auch hier sofort vollständige Koagulation stattfand. Nach kurzem Zentrifugieren in den geschlossenen Gläsern mit einer kleinen Handzentrifuge konnte die klare Untersuchungslösung in die Meß-Küvette eines Photometers abgefüllt werden. Statt Zentrifugieren führte auch ein rasches Filtrieren durch ein kleines, grobporiges Filtrierpapier zum Ziel.

Die zur Untersuchung gelangten Trockengrünfutter waren im allgemeinen nach dem Verfahren im technischen Umlaufsystem gewonnen. Nur die Luzern-Grünmehle waren im Schubwendesystem erhalten. Das Spinatblattmehl und das als letztes Beispiel hingestellte Klee-Grünmehl waren im Laboratorium im warmen Luftstrom gewonnen.

Vergleichsergebnisse

Trockengrünmehl	Gefundener Carotin-Gehalt in g pro kg Mehl nach Kuhn, Brockmann, Becker u.a.	nach Adsorption durch Kieselgel
Kleegras	0,152	0,130
Klee	0,138	0,122
Gras	0,153	0,162
Hafergrün I	0,076	0,081
Hafergrün II	0,092	0,093
Luzerne	0,090	0,092
Handelscarotin 0,0036 mg/ccm	Reines Benzol eluiert noch nicht alles	0,0019mg/ccm
Hafergrün I Extrakt mit Olivenöl versetzt	0,083 (bei sofortiger Elution ohne Benzol)	0,083 (nach zweimaliger Behandl. mit $SiO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$)
Klee	0,090	0,093
Spinat	0,419	0,405
Klee (Labor. Trochn.)	0,229	0,234

Wie weit einerseits die Trocknungsart, andererseits das Alter des Trockengrünmehls und ev. weitere technische Verarbeitungen, wie beispielsweise das Pressen in Würfel, die Pigmente beeinflußt, darüber kann bisher wenig gesagt werden. Der Carotin-Gehalt scheint außer vom Alter auch in hohem Maße von der Art der Lagerung beeinflußt zu werden. Es zeigte sich im Verlauf dieser Versuche, daß im Laboratorium in Packpappen dicht eingeschlossene Preßwürfel aus Grünfutter, im Schnell-Umlaufsystem gewonnen, bei Temperaturen von ca. 15° sehr viel rascher an Carotin abnahmen als dort, wo eine Massenlagerung, angeblich bei 8° stattgefunden hatte. So hatte ein Erzeugnis aus Trockengrünwürfel (Klee) am 24. 1. 1953 noch einen Carotingehalt von 236 mg pro kg. Am 25. 3. 1953 hatte der Gehalt im Laboratorium auf 70 mg pro kg abgenommen. Leider ist nicht der Anfangsgehalt dieses Produktes unmittelbar nach Trocknung bekannt. Der Carotingehalt in Grünhafer-Würfeln fiel vom 24. 1. bis 28. 2. 1953 im Laboratorium bei gleicher Lagerung wie die Trockenkleewürfel von 0,097 auf 0,081 g/kg Trockensubstanz.

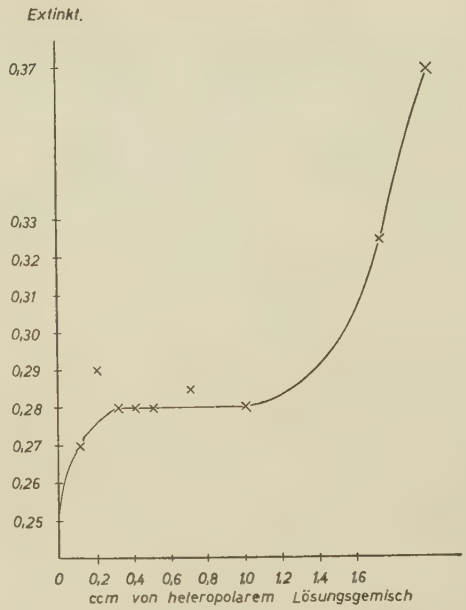


Abb. 2. Abhängigkeit der in Lösung bleibenden Pigmente vom Gehalt an heteropolaren Lösungsmitteln in einer Kleegrün-Benzinlösung.

Über die kolorimetrischen und photometrischen Messungen

Weil zu Beginn der Arbeiten ein leistungsfähiges Photometer noch nicht zur Verfügung stand, wurden die ersten Untersuchungen mit einem primitiven Kolorimeter gemacht. Da aber die Vergleiche der Gelb-Intensitäten eine Fehlermöglichkeit von ± 10% zeigten, wurde versucht, durch Lichtfilterung zu Farbtönungen zu gelangen, bei denen eine Intensitätsänderung des Gelbanteils auf Grund des Farbunterscheidungs-Vermögens des Beobachters in genauerer Weise festgestellt werden konnte. Farbtüchtiges Sehen war dann natürlich eine Hauptbedingung. Wurde das Ko-

lorimeter mit Hilfe einer kleinen 10-Watt-Birne beleuchtet und beide Strahlengänge bei Eintritt oder Austritt durch Kobaltglas gefiltert, wie es für den qualitativen Kaliumnachweis verwendet wird, dann waren die Übergänge von blau nach rot sehr charakteristisch. Eine Genauigkeit von mindestens ± 2% konnte erzielt werden; wahrscheinlich könnte aber bei weiterer Ausarbeitung dieses Prinzips die Genauigkeit noch gesteigert werden. Bei den vorliegenden Messungen mit der Einrichtung entsprach die eine auf der einen Strahlenseite des Kolorimeters konstant festgelegte Gelbtönung der Schichthöhe von 35 mm Azobenzol-Lösung nach Kuhn und Brockmann. 14,5 mg Azobenzol sind danach in 100 ccm 96%igem Äthylalkohol gelöst. Bei Lichtgleichheit nach Einstellung der durchstrahlten unbekannten Lösung war dann der Carotingehalt pro ccm

$$= \frac{3{,}4 \cdot 0{,}00235}{h},$$

wobei h die durchstrahlte Schicht der zu analysierenden Lösung in mm und 0,00235 die Menge β-Carotin in mg angibt, die in 1 ccm eine gleiche Lichtmenge in 1 cm dicker Schicht durchläßt wie 0,145 mg Azobenzol in 1 ccm Äthylalkohol.

Ob dieser von Kuhn und Brockmann gewählte Vergleich (1) heute in günstigerer Weise zu ersetzen ist, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Wegen des wechselnden Gehaltes der verschiedenen Carotine ist letzten Endes auch eine rein willkürliche Vereinbarung nötig.

An einem Kleegras-Extrakt waren die ersten orientierenden Messungen vorgenommen. Dabei waren 10 g Trockengrünmehl mit 150 ccm Benzin DAB 20 Minuten in einem Kolben mit Luftkühleraufsatz gelinde gekocht. Die Lösung wurde vorsichtig abgegossen und durch 150 ccm Frischbenzin ersetzt. Nach 0,5—1 Stunde Siedezeit wurde dieser Extrakt nochmals durch 75 ccm Benzin ersetzt, das 2,5 Stunden siedend einwirkte. Die vereinigten filtrierten Lösungen wurden bei Zimmertemperatur auf 400 ccm mit Benzin verdünnt, dunkel und kühl dicht verschlossen aufbewahrt und davon innerhalb von 5 Tagen für Einzelversuche Proben entnommen. Es war hier das einfachste Adsorptionsverfahren angewandt.

Beispiele:

Adsorptionsmittel	h in mm	g Carotin/kg Trockengrünfutter
Calciumcarbonat mit SiO_2-Einlage	37	0,089
Muschelschalmehl	36	0,091
Kieselgelpulver, bei 400° entwässert	38	0,087
Kieselgel, lufttrocken	36	0,091

Für die Hauptarbeiten stand ein elektrisches Photometer „Elko II“ der Firma Zeiß-Opton zur Verfügung. Als Lichtfilter war geliefert und in der Literatur empfohlen S 42 (Violett). Als Küvetten reichen die mit 1 ccm Länge aus. Die Berechnung war einfach:

$$\frac{\text{Carotingehalt in mg}}{\text{pro kg Trockenmehl}} = \frac{76 \cdot a \cdot \text{gemessener Extinktionswe}}{\text{g Ausgangsstoff}}$$

Darin bedeutet a die Anzahl ccm, mit der der abgewogene Ausgangsstoff extrahiert war. Der Faktor 76 war experimentell durch Eichung aus der Gleichung

$$\frac{\text{mg Carotin in 100 ccm}}{(0{,}31) \cdot \text{Faktor}} = 0{,}235 = \text{Abgelesener Extinktionswert}$$

ermittelt. Dazu war eine frisch angesetzte Azobenzol-Eichlösung nach Kuhn und Brockmann verwendet.

Obwohl ein Photometer, wie es hier „Elko II“ darstellt, in der Handhabung denkbar einfach ist, um die durch die Meßlösung strahlende Lichtmenge als Vergleichsgröße zu erfassen, haben die Photometer gegenüber den Kolorimetern trotzdem einen Nachteil. Die Messung liefert nämlich kein Anzeichen dafür, ob der gemessene Wert wirklich von dem interessierenden Pigment, d. h. in unserem Fall Carotin, allein verursacht ist, oder ob geringe Mengen eines Farbstoffträgers, die entgegen dem Vorhaben nicht von der Adsorption erfaßt wurden, die Lichtadsorption verstärken. Zum Beispiel wirken rotbraune Pigmente, in geringeren Mengen für den Beobachter kaum auffallend, für das violette Licht aus dem Lichtfilter S 42 stark löschend und fälschen den analytischen Wert. Für Messungen ist darum, wenn auch auf spektographische Untersuchung zur Identifizierung der Pigmentträger verzichtet werden kann, eine gröbere Kontrolle der Lichtabsorbentien am Platze. Voraussetzung ist dazu eine rasche Arbeitsmöglichkeit.

Die Vergleichsextinktionen mit verschieden gefiltertem Licht, wie es durch die Untersuchungslösungen geschickt wird, müssen hier einen wertvollen und raschen Hinweis geben. Es wurden darum Messungen mit den z.Zt. im Handel befindlichen Lichtfiltern zwischen 420 und 530 mμ ausgeführt. Die erhaltenen Extinktionswerte gaben annäherungsweise einen Teil des Adsorptionsspektogrammes wieder. Die Art der Annäherung wurde durch den jeweiligen Intensitätsabfall des durch die Licht-

filter gehenden Lichtes nach beiden Seiten vom Maximum aus bedingt. Für die analytische Messung wird vermutlich eine doppelte photometrische Messung, nämlich mit S 42 und S 45, zur Kontrolle genügen. Nur wenn auf die dem Spektogramm nahekommende Beziehung im Absorptionsverlauf Wert gelegt wird, geben Messungen mit möglichst zahlreichen Lichtfiltern und geringer Halbwertsbreite Aufschluß (Abb. 3 und 4). Für unsere Vergleichsbeispiele wurde bei allen Beziehungen der Absorptionswert des Lichtes, welches aus dem Filter S 45 stammte, auf 0,40 festgelegt. Dabei durften aber nur die Extinktionen von jenen Lösungen herrührend in einfacher Weise proportional umgerechnet werden, deren Werte nach Lichtfilterung durch S 45 sich im Experiment nicht zu sehr vom Wert 0,40 unterschieden. Die Konzentrationen an gelösten Pigmenten mußten dementsprechend gewählt werden. Konzentrationen mit Extinktionswerten zwischen 0,30—0,35 wurden benutzt.

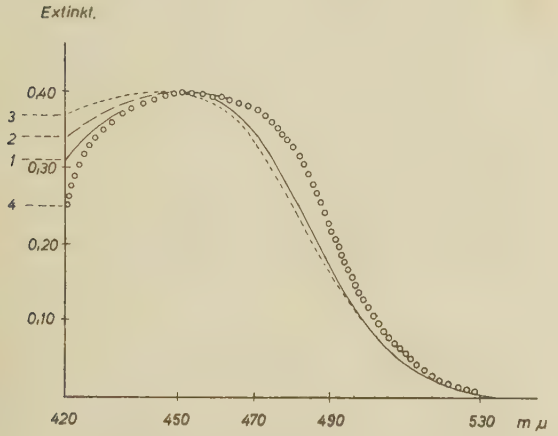


Abb. 3. Extinktionen abhängig von Lichtwellenlängen bei Pigmentlösungen verschiedener Art.

Kurven:
1. Neue Azobenzol-Eichlösung (Alkohol)
2. 3 Monate alte Azobenzol-Eichlösung
3. Lösung 2 mit Glaspulver behandelt
4. Carotin-Lösung aus Spinatblättern (wie Kurve 2 in Bild 4)

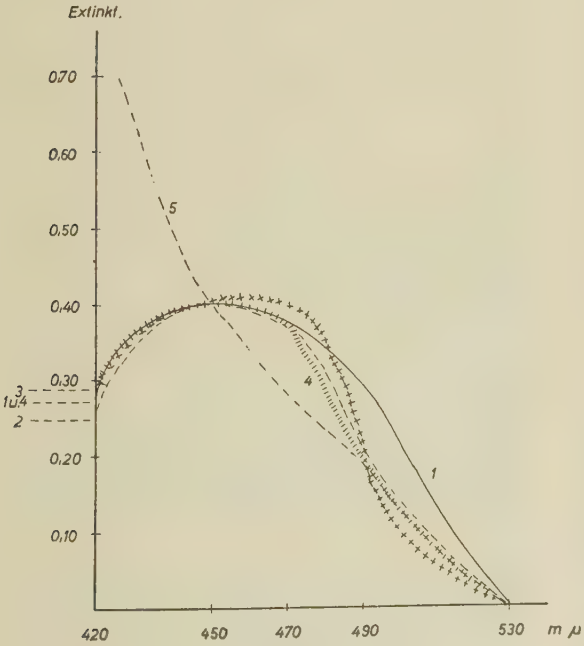


Abb. 4. Wie Bild 3, nur Kurve 5 aus Kleegrün-Extrakt ohne vorherige Adsorption von Pigmenten erhalten.

Kurven:
1. Spinat-Auszug mit SiO_2 behandelt
2. Spinat-Auszug mit $SiO_2 \cdot 0{,}7\ H_2O$ behandelt
3. Handelscarotin mit $SiO_2 \cdot 0{,}7\ H_2O$ behandelt
4. Trockenklee-Auszug mit $SiO_2 \cdot 0{,}7\ H_2O$ behandelt
5. Rohextrakt aus Trockengrünklee.

Als erstes soll kurz auf eine wichtige Beobachtung an alkoholischen Azobenzollösungen hingewiesen werden. Schon die Arbeiten mit einem Kolorimeter zeigten für eine Lösung nach Kuhn-Brockmann eine relativ rasche Inkonstanz. Später wurde derselbe Effekt photometrisch genauer festgelegt.

Eine frisch angesetzte alkoholische Azobenzol-Lösung mit 14,5 mg pro 100 ccm Äthylalkohol hatte einen Extinktionswert von 0,31/cm für Filter S 42. Nach einigen Monaten, im Dunkeln mit eingeschliffenem Glasstöpsel verschlossen aufbewahrt, war der Wert auf 0,34 angestiegen, während er für Filter S 45 nach wie vor 0,40 anzeigte. Wurde die alte Lösung mit Glaspulver geschüttelt und $^1/_2$ Stunde später durch ein Hartfilter filtriert, dann waren alle Werte wegen der Alkoholverdunstung gestiegen, für das Licht aus dem Filter S 42 herrührend aber proportional stärker. Gemessen wurde

für S 42: 0,465 und für S 45: 0,498.
0,37 und 0,40 sind die reduzierten Proportional-Werte.

Ob es sich bei dieser Erscheinung lediglich um Auswirkungen des cis- trans- Form-Gleichgewichts handelt, interessiert in diesem Zusammenhang zunächst nicht.

Im Zusammenhang mit den Carotin-Werten fiel bei Wiedergabe einiger charakteristischer Kurven zuerst Nr. 5 auf. Es handelte sich um einen besonders durch gelb-braune Pigmente verunreinigten Rohextrakt starker Verdünnung aus Klee. Die Lichtadsorption stieg im Gebiet des Violett sehr stark an. Dies Beispiel zeigte, daß Beimengungen fremder Farbträger neben Carotin leicht durch den Vergleich der optischen Meßwerte mit den Lichtfiltern S 42 und S 45 festzustellen waren. Auch bei praktisch reinen Carotinen waren geringfügige Verschiedenheiten, vermutlich auch durch den α- und β-Gehalt bedingt, durch Abweichungen im linken Teil der Kurve angedeutet. Auch der sonstige Verlauf der Kurven ist bezeichnend. Die Verlagerungen der Kurven 1 und 2 in Abb. 4 auf der rechten Seite können Auswirkungen dafür sein, daß durch wasserfreies Kieselgel nur β-Carotin in der Lösung übrig blieb. Die hier interessie-

renden Abweichungen sind leichter aus den Zahlenaufstellungen zu ersehen*).

Lichtabsorptions-Tabellen

Lichtfilter: Zeiß-Opton	S 42	S 45	S 47	S 49	S 53
Extinktionen bei frischer alkoh. Azobenzol-Lös.	0,31	0,40	0,35	0,17	0,026
Azobenzol, alte alkoh. Lös.	0,34	0,40	0,35	0,17	0,023
Azobenzol, alte alkoh. Lös. mit Glasstaub behandelt	0,37	0,40	0,35	0,16	0,031
Azobenzol in Benzin, frisch	0,32	0,40	0,35	0,17	0,030
Sehr verdünnter Rotklee-Extrakt	0,99	0,40	0,28	0,17	0,090
Spinat-Extrakt mit SiO_2 behandelt	0,27	0,40	0,38	0,30	0,008
Spinat-Extrakt mit $SiO_2 \cdot 0{,}7\ H_2O$ behandelt	0,25	0,40	0,38	0,22	0,001
Spinat-Elution aus Zucker $CaCO_3$-Al_2O_3-Säule	0,25	0,40	0,37	0,21	0,001
Spinat-Elution aus Al_2O_3-Säule	0,27	0,40	0,39	0,22	0,007
Trockenklee-Extrakt mit SiO_2 behandelt	0,26	0,40	0,38	0,19	0,004
Trockenklee-Extrakt mit $SiO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ behandelt	0,27	0,40	0,38	0,20	0,006
Extrakt aus unmittelbar vor Extraktion getrocknetem Klee, mit $SiO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ behandelt	0,28	0,40	0,38	0,18	0,003
Handelscarotin, roh in Benzin	0,30	0,40	0,38	0,20	0,005
Handelscarotin, mit SiO_2 behandelt	0,27	0,40	0,37	0,19	0,000
Handelscarotin mit $SiO_2 \cdot 0{,}7\ H_2O$ behandelt	0,29	0,40	0,40	0,21	0,003
Handelscarotin, roh in Schwefelkohlenstoff	0,25	0,40	0,45	0,47	0,22

Neuerungen und Ausblick

Durch die Verwendung von Stoffen, deren Adsorptionswirkung zum großen Teil Oberflächenkräfte sekundärer Art sind und vielseitig zu gestalten sind, besteht Aussicht zu reichhaltigerer Anwendung als bei Stoffen, für die lediglich eine primäre Adsorptionsart beobachtet wird. Zunächst wurden nur die Verhältnisse mit einfachst für Serienuntersuchungen geeigneten Methoden untersucht und festgelegt.

Bei den photometrischen Messungen mit Umwandlung der Lichtintensitäten in elektrische Ströme fehlt eine Kontrolle der Reinheit der zu analytischen Untersuchungen gelangenden Pigment-Lösungen. Um solche Reinheiten durch einfache Farbkontrollen ohne absorptionsspektographische Methoden prüfen zu können, wurden Vergleichsmessungen bei verschiedenen Farbfiltern geringer Halbwertsbreite gemacht. Meßergebnisse dieser Art und in genügender Anzahl können einen Ersatz für optische Absorptionsspektogramme darstellen.

Diese Arbeit wurde durch Beihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Die Möglichkeit zu dieser Zusammenarbeit wurde in dankenswerter Weise durch Herrn Professor Dr. Kirsch, Direktor des Tierzuchtinstitutes der Christian-Albrechts-Universität, Kiel, geschaffen, der mich mit dieser Forschungsaufgabe betraute. Auch bin ich Herrn Dr. Sperling vom Tierzuchtinstitut, Kiel, zu Dank verpflichtet, der mir für die Veröffentlichung wertvolle Hinweise gab.

Zusammenfassung

Weil eine sichere und rasche Carotin-Bestimmung in den künstlich getrockneten Grünfuttern in der Praxis auf Schwierigkeiten stößt, wurden Untersuchungen an den Adsorptions- und Elutionsbedingungen der interessierenden Pigmente bei dem von Tswett erstmalig eingeführten Verfahren vorgenommen. Die Schwierigkeit, dieses für Forschungszwecke unersetzliche Verfahren auch für Betriebsanalysen als Bestimmungsmethode anzuwenden, gab die Veranlassung zu einer Bearbeitung der Adsorptionsverhältnisse der Blattgrünfarbstoffe. Durch Verwendung bisher weniger in der analytischen Praxis gebräuchlicher Adsorptionsmittel und durch Ausnutzung kolloid-chemischer Effekte konnte ein neuartiges Bestimmungsverfahren zunächst für Carotine geschaffen werden.

Wir kamen dabei zu den für die Praxis wertvollen Ergebnissen, daß durch einfache Absorption aller Pigmente außer Carotin

1. sehr viel rascher eine Carotin-Bestimmung dadurch möglich ist, daß man die geeigneten Adsorptionsmittel unmittelbar zum Grünmehl-Extrakt gibt und direkt nach Zentrifugieren optisch die Lichtadsorption mißt,
2. daß in so starkem Maße eine individuelle Behandlung einzelner Extrakte wie bei der Elution aus der Säule nach dem neuen Verfahren nicht mehr erforderlich ist,
3. daß bei Ausnutzung der optischen Bedingungen eine Methode aufgebaut werden kann, mit der Kontrollen in einfachster Weise dafür möglich sind, ob die Pigmente der Untersuchungslösung wirklich die mit dem gesuchten Absorptionsspektogramm darstellen.

Literatur

1) Kuhn, R. und H. Brockmann, Z. physiol. Chem. 206, 41 (1932).

2) Lenkeit, W. und M. Becker, Praktikum der Ernährungsphysiologie der Haustiere, I, 31, 32. (Göttingen 1949).

*) An dieser Stelle muß kurz im Zusammenhang mit dem Vorschlag für eine einheitliche Verbandsmethode (7) darauf hingewiesen werden, daß bei einer Standard-Festlegung Lichtquellen unter 450 mμ die Abweichungen der Analysenwerte vergrößern werden.

3) Irion, W. und P. Moldrickxs, Landwirtschaftl. Forsch. 4, 153 (1952).

4) Willstaedt, H. und T. K. With, Svensk Kem. Tidskr. 48, 32 (1936).

5) Hesse, G., Z. angew. Chem. 64, 107 (1952).

6) Booth, v. H., Research 3, 304—497 (1950).

7) Becker, M. und Mitarbeiter, Vorschlag für eine Verbandsmethode 1953, vgl. Verbandsmitteilungen 1953, Nr. 3, 13 zu Punkt 3.

8) Tswett, M., Ber. Dtsch. botan. Ges. 29, 630 (1911).

9) Köppen, R., D.B.P. 821481.

10) Zsigmondy, R., Kolloidchemie 5. Aufl. (Leipzig 1925); Lüppo Cramer, Photograph. Probleme (Halle 1907).

11) Köppen, R., Kolloid-Z. 89, 219—223 (1939).

From the Chemical Examiner's Research Laboratory, Agra, India

Analysis of Inorganic Compounds by Paper Chromatography

Part II

The Separation and Detection of Mercury, Silver and Lead

By Swarup Narain Tewari

(Eingegangen am 16. Dezember 1953)

Early workers (1, 2, 3, 4 and 5) experienced difficulty in the separation and identification of substances having close Rf-values. From the primary considerations, it would appear that good separations can be achieved by studying all the physicochemical factors which play an important role in the chromatographic separation of substances. In a previous communication (6) factors responsible for the separation of copper, nickel and cobalt from their mixtures were reported. The present paper deals with the separation of lead, silver and mercury. The effect of concentration of the substance chromatographed on its Rf-value has also been studied.

Experimental Procedure

Both the ascending and circular techniques for the irrigation of the chromatograms were employed. Another technique requiring horizontal flow of the solvent on a sheet of Whatman filter paper I, has been developed. The apparatus required is simple, containing a small glass tray, kept in a big glass chamber saturated with solvent vapours. The solvent feeding wick is applied at a corner of the filter paper sheet. The drops of the mixture to be chromatographed are spotted on an arc of a radius of 5 cm with the wick at the centre. In this way metal cations move in a quadrant and the effective distance available for their movement is doubled. This method has proved more effective than any of the conventional methods. The apparatus can accomodate filter sheets of 16×10 cms dimensions and can also be worked for two-dimensional chromatography.

Solvents

The solvent used for the separation of cations was:

	n-butanol	pyridine	water
1)	20	1	4
2)	15	1	9
3)	10	1	14
4)	5	1	19

Inorganic Cations

The nitrates of lead, silver and mercury were dissolved in pure distilled water to give solutions of concentration of 10 mgm of cation per cc and 0,1 cc of the solution containing 1 mgm of cation was used for the test. The spots of the mixture were applied at about 3 cm from the end of the strip which were irrigated for 6 hours in ascending technique. The circular chromatograms took 30 minutes for development. The experiments were performed at 10°, 20°, 30°, and 40°C. After the development, the sheets were dried at room temperature and sprayed with an acetone solution of p-Dimethylamino-benzal-rhodanine (for silver and mercury) and a chloroformic solution of diphenyl thiocarbazone (for lead).

Following tables record the effect of composition of the solvent mixture, temperature, concentration, and the movement of the solvent front on the Rf-values of the cations:

Table I

Effect of the composition of the solvent mixture
Developing time: 6 hrs Temperature: 30° C

Ascending chromatography

	Solvent mixture			
Cations	1	2	3	4
lead	.040	.055	.048	.034
silver	.220	.522	.451	.201
mercury	.590	.924	.696	.504

Table II

Effect of temperature on the Rf value
Developing time: 30 minutes

Circular chromatography

Solvent	n-butanol	pyridine	water
	20	1	4

	Temperature			
Cations	10°	20°	30°	40°
lead	.31	.27	.21	.15
silver	.59	.55	.53	.51
mercury	.92	.86	.82	.74

Table IIIa

Effect of concentration on the Rf-values

Developing time: 18 hours Temperature: 20° C

Ascending technique

Cations	Amount of cations 0.1 mgm	0.2 mgm	0.3 mgm	0.4 mgm	0.5 mgm
lead	.07	.08	.09	.10	.11
silver	.26	.27	.28	.29	.30
mercury	.53	.61	.72	.74	.75

Table IIIb

Effect of concentration on the Rf-values

Developing time: 18 hours Temperature: 30° C

Ascending technique

Cations	Amount of cations 0.1 mgm	0.2 mgm	0.3 mgm	0.4 mgm	0.5 mgm
lead	.05	.07	.08	.09	.10
silver	.23	.24	.25	.26	.27
mercury	.48	.50	.52	.55	.58

Table IV

Effect of the movement of the solvent front

Horizontal migration technique

Cations	Rf-values at 20° C Solvent fronts 4.7 cm	5.8 cm	Rf-values at 30° C Solvent fronts 4.7 cm	5.8 cm
lead	.27	.17	.21	.15
silver	.55	.53	.53	.51
mercury	.86	.78	.82	.76

Discussion

A close examination of table I indicates that the Rf-values of different cations mark an increase with the increase in the amount of water in the solvent mixture, but they start decreasing with further additions of water. However, the separation of the respective cations is well marked throughout the experimental set. Silver shows a tailing end with solvent mixture 4. Hence the part played by the addition of water in the solvent mixture is quite significant.

It has been observed throughout the investigations that temperature plays an important role in the chromatographic separation of metal cations. Table II records a gradual decrease in the Rf-values of cations with the increase in temperature. The bands are well marked and condensed at lower temperatures whilst they become heavy and show an overlapping tendency with the rise in temperature. The most convenient working temperature was 30 °C and it was found not proper to work above 40 °C for inorganic separations.

The effect of concentration of cations on the Rf-values is well observed in table IIIa. The Rf-values for lead, silver and mercury increase with the amount of metal in solution. Concentrations of 0,1 mgm of the cations have Rf-values of .07, .26 and .53 respectively, whilst with the increase in the concentration to 0,5 mgm, the Rf-values recorded are .11, .30 and .75 respectively. The effect of concentration at a higher temperature (table IIIb) showed a decrease in the Rf-values from those recorded for lower temperatures (table IIIa).

Observations studying the effect of movement of the solvent front by the horizontal migration method have been recorded in table IV. It is seen that the Rf-values decrease with the movement of the solvent front as well as with the rise in temperature.

From the above recorded observations, it is seen that the improved separation of the inorganic cations depends mostly on the composition of the solvent mixture used for irrigating the chromatograms. The change in the phase composition of the developing solvents is responsible for the observed variations in Rf values of cations, with increasing temperatures. The variation of temperature effects the rate of movement of the cations but not the order of separation. Increase in the concentration of the cations in the solution, slightly increases the Rf values. The results are in perfect accord with those early reported (6).

The thanks of the author are due to Dr. N. Ghatak, D. Sc., Chemical-Examiner to the Government of Uttar Pradesh, for his keen interest in this investigation.

Abstract

A chromatographic method for the separation and detection of lead, silver, and mercury by extraction with organic solvent mixture on strips or sheets of filter paper, is described. Study of various physico-chemical factors responsible for the separation of cations has been made.

Zusammenfassung

Es wird eine chromatische Methode zur Trennung und Feststellung von Blei, Silber und Quecksilber durch Extraktion mittels Gemischen aus organischen Flüssigkeiten auf Papierstreifen beschrieben und die verschiedenen für die Trennwirkung verantwortlichen physikalisch-chemischen Faktoren werden betrachtet.

References

1) Lederer, M., Nature **163**, 598 (1949).
2) Pollard, F. H. el. etc., Nature **163**, 292 (1949).
3) Lewis, J. A. and Griffiths, J. M., Analyst., **76**, 388 (1951).
4) Lacourt, A. etc., Mikrochem., Mikrochim. Acta **34**, 215 (1949); **36**, **37**, 117 (1951).
5) Harasawa, S., J. Chem. Soc., Japan, **72**, 107, 236, 614, 660 (1951).
6) Tewari, S. N., Kolloid-Z. **133**, 132 (1953).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Debrecen (Ungarn)

Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktionskinetik

Teil II: Kinetik der isothermischen Umkristallisation in heterodispersen Systemen

Von L. Imre,
experimentell teilweise gemeinsam mit J. Nagy

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Februar 1954)

Einleitung

Gelegentlich einer Untersuchung betreffend die Adsorption von Pb^{++}-Ionen an kristallinem Bleichromat erhielt der Verfasser u. a. folgende Zahlenwerte (1):

Präparat A von spezifischer Oberfläche $5{,}48 \cdot 10^3$ cm², welches also $4{,}6 \cdot 10^{-6}$ ($= X$) gMol $PbCrO_4$-Moleküle in der Oberfläche je eines Gramms enthielt, zeigte eine Adsorptionsfähigkeit entsprechend $(z)_{1\,g} = 1{,}64 \cdot 10^7$ gMol als Zahl der Adsorptionsstellen (Aktivstellen).

Präparat B von spezifischer Oberfläche $2{,}32 \cdot 10^3$ cm² (entsprechend $X = 1{,}95 \cdot 10^{-6}$ gMol $PbCrO_4$-Moleküle in der Oberfläche je Gramm) dagegen erwies sich — unter denselben Bedingungen wie Präparat A — als ein Adsorbens mit $(z)_{1\,g} = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$ gMol als Zahl der Aktivstellen (Adsorptionsstellen) (2).

Es ergab sich also das merkwürdige Resultat, daß der aktive Bruchteil $\left(= \frac{z}{X}\right)$ der Oberfläche des feinkörnigen Präparates A geringer ist (nämlich $\frac{z}{X} = 0{,}0356$) im Vergleich zu dem weniger dispersen (also grobkörnigen) Präparat B, für dessen aktiven Bruchteil aus den obigen Daten sich der Zahlenwert $\frac{z}{X} = 0{,}0667$ herleitet.

Diese unseren geläufigen Vorstellungen über die Grenzflächenstruktur recht widersprechende Beobachtung wurde damals so gut wie gar nicht beachtet; erst nachdem der aktive Bruchteil der Oberfläche als ein grundlegender kinetischer Faktor des Kristallwachstums festgestellt werden konnte (3), wurde die prinzipielle Bedeutung solcher früheren Messungen klar erkannt, vor allem in dem Zusammenhang, der zwischen Korngröße und Wachstumsgeschwindigkeit offenbar bestehen muß. Es gibt ja sehr viele Beobachtungen, die eine größere „Wachstumstendenz" grobdisperser Systeme (gegenüber feindispersen Systemen) zu beweisen scheinen; die meisten solcher Beobachtungen beziehen sich auf isothermische Umkristallisationseffekte, die unzweifelhaft dafür sprechen, daß grobdisperse Kriställchen u. U. auf Kosten von feindispersen zu wachsen imstande sind. Bekanntlich vertreten zahlreiche Forscher den Standpunkt, daß bei diesen isothermischen Umkristallisationseffekten Löslichkeitsunterschiede (zwischen feindispersen und grobdispersen Systemen) die ausschlaggebende Rolle spielen müssen; nun zeigt sich aber das ganze Problem nach Erkennung der oben erwähnten Adsorptionseffekte von einem ganz neuen Gesichtspunkte. Es muß nämlich die Frage gestellt werden: Sind nun für die isothermische Umkristallisation wirklich irgendwelche Löslichkeitsunterschiede verantwortlich, oder aber sind es die Unterschiede in der spezifischen Adsorptionsfähigkeit, die solche Effekte hervorrufen?

Löslichkeit und Adsorptionsfähigkeit gehen zwar manchmal Hand in Hand miteinander, aber bei weitem nicht durchweg und nicht eindeutig. Es sei nur auf die Wertigkeitsregel der Adsorption hingewiesen, damit man einsieht, daß die Bedeutung von spezifischer Adsorption und von Löslichkeit für heterogene Reaktionskinetik klar voneinander getrennt werden muß. Dann kann aber auch die Vorstellung nicht ohne weiteres abgewiesen werden, daß die spezifische Adsorptionsfähigkeit evtl. auch von der Korngröße in der Weise beeinflußt wird, daß dabei die Löslichkeit praktisch unverändert bleibt. (Die obenerwähnten Versuche des Verfassers sprachen schon ganz bestimmt für eine solche Möglichkeit!)

Die auf eine feste Grundlage ausgedehnter Messungen gestützte Diskussion dieser Frage, die in der vorliegenden Arbeit auseinandergesetzt werden soll, scheint geeignet, auch zur Klarlegung der neuerdings viel umstrittenen Thomsonschen Theorie der Keimbildung einiges beizutragen.

Experimentelle Grundlagen

Obwohl die große Bedeutung der isothermischen Destillation und Umkristallisation für sehr viele Fragen der Oberflächenchemie unzweifelhaft feststeht, liegen bis-

her — soweit es dem Verfasser bekannt ist — keine direkten Messungen über die Kinetik solcher Effekte vor, und es dürfte dies wohl darin begründet sein, daß manche Einzelheiten der experimentellen Methodik auf diesem Gebiet noch der Ausarbeitung harren. Zunächst handelt es sich um geeignete Systeme, in denen die oben erwähnten Effekte nicht nur qualitativ beobachtet werden können, sondern die in Frage kommenden Eigenschaften auch einer genauen, quantitativen Messung zugänglich sind. Wässerige Bleichromatsuspensionen — deren adsorptive Eigenschaften die Aufmerksamkeit auf das Kernproblem gelenkt hatten — erwiesen sich im weiteren Verlaufe der Untersuchungen nicht sehr geeignet für die eingehenden Messungen, u.a. aus dem Grunde, weil die Löslichkeit des Bleichromates ziemlich schwer meßbar ist. Andererseits sind aber mäßig schwerlösliche Salze wiederum nicht sehr geeignet, weil ihre Adsorptionsfähigkeit meistens zu gering und deshalb nicht genau meßbar ist. Eine von den wenigen Substanzen, die eine verhältnismäßig große Adsorptionsfähigkeit mit geringer, aber noch gut meßbarer Löslichkeit und außerdem mit strukturellen Eigenschaften eines Ionengitters in sich vereinigen, ist das Bariumsulfat. Die in der vorliegenden Arbeit zur Diskussion gestellten Versuche wurden daher mit dieser Substanz durchgeführt. Die Tatsache, daß das Bariumsulfat mit dem sehr einfach und dabei äußerst genau meßbaren radioaktiven Bleiisotop ThB auch Mischkristalle zu bilden imstande ist, ermöglichte es, auch die Geschwindigkeit der Umkristallisation selbst mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode (erstmalig!) zu bestimmen.

Es standen uns verschiedene Bariumsulfatpräparate zur Verfügung; es waren dies sämtlich sogenannte „Äquivalentkörper", die durch Zusammengießen streng äquivalenter Mengen von Bariumchlorid („zur Analyse", Merck) und von Schwefelsäure („zur Analyse", Merck) unter besonderen, sorgfältig eingehaltenen Bedingungen der Verdünnung und der Temperatur hergestellt worden waren. Sämtliche Präparate wurden dann viele Monate lang täglich mit Leitfähigkeitswasser gewaschen und außerdem evtl. noch mehrere Tage lang bei erhöhter Temperatur (meist 80—100 °C) einem dauerhaften „Reifungsprozeß" unterworfen.

Die Korngröße der Präparate wurde zunächst mikroskopisch untersucht und anschließend daran radiometrisch gemessen, mit Hilfe von ThB als Indikator, nach einer vom Verfasser ausgearbeiteten Methode (4). (Unter Berücksichtigung der Aktivierungswärme der Panethschen Austauschprozesse.) Über die wichtigsten Einzelheiten unserer Messungen sei nun folgendes berichtet.

1. Löslichkeitsmessungen

Im Frühjahr 1950 wurden zwei Bariumsulfatpräparate hergestellt zwecks Löslichkeitsbestimmungen: Präparat A aus 0,1 norm. Lösungen bei 20 ° C Temperatur und Präparat B aus 0,2 norm. Lösung bei 60 ° C Temperatur, beide unter lebhaftem Rühren. Die äquivalenten Lösungsmengen (Bariumchlorid „zur Analyse" bzw. Schwefelsäure „zur Analyse") wurden aus langen (aus Jenaer Glas angefertigten) Gefäßen in langsamem, gleichem Strom literweise zusammenfließen gelassen; die fertigen Suspensionen wurden dann je etwa 15 Minuten lang noch weiter gerührt, und nach Absetzen der Kriställchen wurden die darüberstehenden Lösungen dekantiert und die Kriställchen sämtlicher Proben je einer Herstellungsart (insgesamt etwa je 800 g) in einem 3 Liter fassenden Glasgefäß (aus Jenaer Glas!) gesammelt. In je einem solchen Gefäß wurde dann Präparat A und Präparat B für sich gesondert täglich etwa 10 Monate lang gewaschen, und zwar Präparat A mit bidestilliertem Wasser von gewöhnlicher Temperatur, Präparat B aber mit lauwarmem bidestilliertem Wasser.

Beide Präparate erwiesen sich — nach etwa einem Jahr — als ziemlich heterodispers; mikroskopische Messungen lieferten folgende Daten über die Zahlenwerte der Durchmesser der einzelnen (in roher Näherung kugelförmig aussehenden) Körnchen:

Präparat A enthielt:

Körnchen von höchstens		0,5 μ ⌀	in einem	Bruchteil	von ca.	8%	sämtlicher	Teilchen		
„	„	0,5—1,5 μ ⌀	„	„	„	„	„	25%	„	„
„	„	1,5—2,5 μ ⌀	„	„	„	„	„	30%	„	„
„	„	2,5—3,5 μ ⌀	„	„	„	„	„	15%	„	„
„	„	3,5—4,5 μ ⌀	„	„	„	„	„	8%	„	„
„	„ über	4,5 μ ⌀	„	„	„	„	„	4%	„	„

Mittelwert der Durchmesser der Körnchen $\approx$ etwa 1,8 μ (Radius $\approx 0{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm)

Präparat B enthielt:

Körnchen	von	unterhalb	5 μ	⌀	in einem	Bruchteil	von ca.	10%	sämtlicher	Teilchen
„	„		5— 7 μ	⌀	„	„	„	8%	„	„
„	„		7— 9 μ	⌀	„	„	„	10%	„	„
„	„		9—11 μ	⌀	„	„	„	15%	„	„
„	„		11—15 μ	⌀	„	„	„	35%	„	„
„	„		15—19 μ	⌀	„	„	„	18%	„	„
„	„	über	19 μ	⌀	„	„	„	4%	„	„

Mittelwert der Durchmesser der Körnchen $\approx$ ca. 11 μ (Radius $\approx 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm)

Aus den mikroskopisch untersuchten Präparaten wurden nun kleine Proben in eingeschmolzenen, aus Jenaer Glas angefertigten Gefäßen mit je 1200 ccm Leitfähigkeitswasser im Thermostaten bei 24,8° C Temperatur je eine Woche lang geschüttelt, dann 2—3 Tage lang bei derselben Temperatur stehen gelassen. Nach Absetzen der Kristallmasse wurden je 1000 ccm der klaren Lösungen sorgfältig abgehebert, in Jenaer Gläsern auf dem Wasserbade — bei Vorhandensein von ca. 5 mg Kaliumchromat — bis auf ca. 20 ccm in der Weise eingedampft, daß die Eindampflösungen dauernd schwach ammoniakalisch gehalten waren (mit Hilfe von jedesmal frisch destilliertem Ammoniak „zur Analyse"!). Das so ausgefällte Bariumchromat wurde dann abgenutscht und im übrigen nach der Kolthoffschen Vorschrift (5) mikrojodometrisch bestimmt (6). Als Mittelwert von je 10 solcher Bestimmungen ergaben sich folgende Resultate:

Löslichkeit von Präparat A:

$$1{,}0774 \cdot 10^{-5}\ \text{gMol/Liter} \pm 3{,}2\%$$

Löslichkeit von Präparat B:

$$1{,}0990 \cdot 10^{-5}\ \text{gMol/Liter} \pm 3{,}8\%$$

Die beiden Präparate zeigten also praktisch die gleiche Löslichkeit; der geringe Unterschied in den Zahlenwerten fällt innerhalb der Fehlergrenzen und kann z.T. auch auf evtl. noch vorhandene Spuren von Einschlüssen oder auf Gitterfehler zurückgeführt werden (s. w. u.).

Allerdings konnten diese Meßresultate das Problem offenbar nicht ganz beruhigend klären, weil ja die Abmessungen der Körnchen von Präparat A nicht klein genug waren, und so konnte man schon von vornherein keinen allzu großen Unterschied in den Löslichkeitswerten erwarten. Es galt also, die Löslichkeitsbestimmungen weiter in das Gebiet noch geringerer Teilchendimensionen zu erstrecken, etwa bis zu ⌀ $\approx$ 0,1 μ; in diesem Gebiet fast kolloider oder schon ausgesprochen kolloider Dimensionen müßten dann mehr als doppelt so große oder noch bedeutend größere Löslichkeitswerte erwartet werden — wenn unsere üblichen Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Umkristallisation richtig sind.

Ein Bariumsulfatpräparat von so großem Dispersitätsgrad (= Präparat D) wurde im Frühjahr 1953 folgenderweise hergestellt: Lösungen von 0,02 norm. Bariumchlorid („zur Analyse", Merck) bzw. 0,02 norm. Ammoniumsulfat („zur Analyse", Merck) in je einem Lösungsmittelgemisch aus 70 % bidest. Wasser und 30 % zweimal dest. Äthylalkohol wurden — je ein Liter von beiden — bei 0° C Temperatur unter lebhaftem Rühren in gleichmäßigem, langsamem Strom zusammengegossen, dann eine Stunde lang noch weiter gerührt. Dann wurden die Suspensionen je zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; während dieser Zeit setzten sich schon die Bariumsulfatkriställchen so weit, daß ein beträchtlicher Teil der darüberstehenden Flüssigkeit abgesaugt werden konnte. Die übriggebliebenen Anteile der Suspensionen wurden in ein größeres Gefäß (aus Jenaer Glas) gesammelt, und die ganze Masse wurde weiterhin zweitägig einmal mit Leitfähigkeitswasser von gewöhnlicher Temperatur gewaschen, dekantiert usw., wie das obige Präparat A. Diese Prozedur dauerte ungefähr fünf Monate lang; dann wurden kleinere Proben der Suspension abzentrifugiert und die so erhaltenen optisch „leeren" Lösungen auf die elektrochemische Leitfähigkeit untersucht. Es wurden überraschenderweise 10—20mal so große Leitfähigkeitswerte gefunden wie diejenigen, die einer normalen Löslichkeit entsprechen sollten. Es konnte auch festgestellt werden, daß die Leitfähigkeitswerte nicht unabhängig waren von der Bodenkörpermenge der Suspensionsproben, sondern mit zunehmender Bodenkörpermenge etwas zunahmen; die Annahme war also naheliegend, daß die Kriställchen immer noch gewisse Elektrolyteinschlüsse enthielten. Systematische Messungen zeigten aber bald, daß diese Annahme nicht ausreichte; vielmehr mußte

man auch annehmen, daß die Kriställchen noch keine vollkommen regelmäßige Gitterstruktur hatten, daß also der Prozeß der Haberschen „Ordnung" (7) in solchen äußerst feinkörnigen Suspensionen selbst nach Ablauf von fünf Monaten noch durchaus nicht beendet ist.

Gestützt auf diese Annahme stellten wir nun die ganze Masse der Suspension in einen Thermostaten von 83° C Temperatur und auch die Prozedur des (zweitägigen) Waschens setzten wir in der Weise fort, daß das Waschwasser (Leitfähigkeitswasser!) aufgekocht wurde. Die von Zeit zu Zeit aus der so behandelten (also einem „Reifungsprozeß" unterworfenen) Suspension genommenen Proben zeigten nun folgende systematische Änderungen der Leitfähigkeitswerte (Tabelle 1).

Tabelle 1

Abnahme der Leitfähigkeit der mit Präparat D gesättigten wässerigen Lösung (gemessen bei 25° C) im Verlaufe des Reifungsprozesses

Zeitdauer des Reifungsprozesses in Tag.	Spez. Leitfähigkeit der mit Präparat D gesättigten Lösung (in rezipr. Ohm)	Leitfähigkeitswert umgerechnet auf $BaSO_4$-Löslichkeit in gMol/Liter
—	$1{,}94 \cdot 10^{-5}$	$7{,}85 \cdot 10^{-5}$
5	$1{,}33 \cdot 10^{-5}$	$5{,}39 \cdot 10^{-5}$
9	$0{,}79 \cdot 10^{-5}$	$3{,}21 \cdot 10^{-5}$
12	$0.60 \cdot 10^{-5}$	$2{,}43 \cdot 10^{-5}$
20	$0{,}54 \cdot 10^{-5}$	$2{,}19 \cdot 10^{-5}$
30	$0{,}33 \cdot 10^{-5}$	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$
35	$0{,}27 \cdot 10^{-5}$	$1{,}095 \cdot 10^{-5}$

Die Daten von Tabelle 1 lassen einmal erkennen, daß unsere Annahme betreffend die Fehlordnung so kleiner Kriställchen im Anfangsstadium ihrer Existenz im wesentlichen richtig war; zweitens liefert aber Tabelle 1 auch den Beweis, daß die Löslichkeit des Präparates D nach Erreichung der regelmäßigen Gitterstruktur seiner Teilchen praktisch denselben Wert hatte wie Präparat A oder Präparat B. (Die Korngröße der Kriställchen von Präparat D konnte mit dem Mikroskop nicht mehr gemessen werden; wir konnten nur feststellen, daß der Durchmesser aller Teilchen dieses Präparates sicher kleiner war als ein Mikron. Genaue Messungen über die spezifische Oberfläche von Präparat D wurden radiometrisch durchgeführt, s. w. u.). Die Löslichkeitswerte wurden auch mit der Löslichkeit eines ganz grobkörnigen $BaSO_4$-Präparates (Präparat E) verglichen, ebenfalls mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Dieses grobkörnige Präparat E wurde im Januar 1953 aus heißen (80° C) 0,2 norm. Lösungen in der Weise hergestellt wie Präparat B und wurde durchweg mit heißem bidestilliertem Wasser gewaschen (bis Juli 1953). Der durchschnittliche Radius der Kriställchen dieses Präparates wurde mikroskopisch mit rund 10 μ gefunden. (Über die radiometrische Messung des Dispersitätsgrades auch dieses Präparates berichten wir weiter unten.) Die mit Präparat E hergestellte gesättigte wässerige Lösung zeigte bei 24° C Temperatur eine spezif. Leitfähigkeit $6{,}57 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$, entsprechend dem Löslichkeitswert $C_o = 1{,}07 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter.

Der durchschnittliche Fehler dieser Leitfähigkeitsmessungen betrug ca. $\pm$ 12 %; wie man sieht, stimmen die obigen Meßresultate innerhalb dieser Fehlergrenzen überein.

Immerhin konnten wir uns aber mit diesen Resultaten nicht ganz zufriedenstellen, eben mit Rücksicht auf die allzu großen Fehlermöglichkeiten der Leitfähigkeitsmessungen. Um also ganz sicher zu sein, daß wirklich keine nennenswerten Unterschiede in den Löslichkeiten der beschriebenen Präparate vorliegen, wurde die Löslichkeit von Präparat D auch mikrojodometrisch bestimmt, unter denselben Bedingungen und mit derselben Methode wie diejenige von Präparat A und Präparat B (siehe oben). Der einzige Unterschied war nur der, daß die mit Präparat D (bei 24,8° C) gesättigten Lösungen abzentrifugiert wurden, weil die schon ziemlich kolloiden Suspensionen von diesem Präparat äußerst langsam sedimentierten (im Gegensatz zu Präparat A und Präparat B, deren gesättigte Lösungen sich verhältnismäßig schnell klärten).

Es wurden insgesamt sieben mikrojodometrische Löslichkeitsbestimmungen mit Präparat D durchgeführt mit dem folgenden Resultat: Löslichkeit von Präparat D bei 24,8° C Temperatur ist $1{,}085 \cdot 10^{-5}$ gMol/Liter $\pm$ 4,5 %. Wie es ersichtlich ist, konnten wir also innerhalb des Gebietes der Teilchendimensionen von etwa 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-3}$ Zentimeter keinen merklichen Unterschied in den Löslichkeiten der uns zur Verfügung stehenden Bariumsulfatpräparate nachweisen.

2. Angaben über die spezifische Oberfläche der Präparate

Von den oben beschriebenen Bariumsulfatpräparaten wurde nur Präparat D und Präparat E zu Adsorptionsmessungen herangezogen; dementsprechend wurden genaue Bestimmungen der Oberflächengröße nur mit diesen beiden Präparaten ge-

macht. Außerdem wurden Adsorptionsmessungen auch mit dem — vor etwa zehn Jahren hergestellten — Präparat C durchgeführt, dessen Oberflächengröße und adsorbierende Kraft schon aus früheren Versuchen bekannt war. (Es war dies dasselbe Präparat, mit dem auch die in dem ersten Teil dieser Arbeitsfolge beschriebenen Kristallwachstumsversuche ausgeführt worden waren (8).)

Die Oberflächenbestimmungen wurden — wie schon oben bemerkt wurde — mit Hilfe der vom Verfasser ausgearbeiteten (in einer weiterentwickelten Form der Panethschen Methode bestehenden) radiometrischen Verfahren durchgeführt, mit ThB als radioaktivem Indikator. Es möge hier von einer detaillierten Beschreibung des (vor mehreren Jahren publizierten) Verfahrens Abstand genommen und nur die Ergebnisse der Messungen angeführt werden (Tabelle 2).

Wie es ersichtlich ist, umfaßten unsere Messungen mehr als zwei Größenordnungen von Teilchenabmessungen, etwa von den kolloiden Dimensionen aufwärts.

3. Adsorptionsmessungen

Die Adsorptionsmessungen hatten vor allen Dingen den Zweck, zu entscheiden, ob in der spezifischen Adsorptionsfähigkeit von Präparat C, Präparat D und Präparat E — deren Dispersitätsgrad so stark verschieden war — tatsächlich Unterschiede zu beobachten sind, wie es nach der in der Einleitung zitierten früheren Arbeit des Verfassers vermutet werden konnte.

Mit allen drei Präparaten wurde die Adsorption von SO_4-Ionen (also eine Art von „Selbstadsorption") untersucht, und zwar mit Schwefelsäure als Adsorptiv. Diese Versuchsanordnung wurde deshalb gewählt, weil eine durch die Adsorption bedingte Konzentrationsabnahme mit Leitfähigkeitsmessungen genauer bestimmt werden kann als diejenige von Ba^{++}-Ionenlösungen. Andererseits reichte diese Art von Adsorptionsmessung für das vorliegende Problem vollkommen aus, da es sich in erster Linie um einen Vergleich der drei Präparate handelte. Die geringe Asymmetrie von Bariumsulfat (die darin besteht, daß die Zahl der Aktivstellen für SO_4^{--}-Ionen um einige Prozent größer ist als diejenige für Ba^{++}-Ionen) (9) kann auch bei der Berechnung von kinetischen Eigenschaften der Oberfläche praktisch vernachlässigt werden.

Es möge hier auch die detaillierte Beschreibung der Adsorptionsmessungen weggelassen werden, da ja dieselbe in früheren Arbeiten des Verfassers wiederholt vorkam. (Die mit $BaSO_4$ gesättigten Versuchslösungen wurden mit den feucht abgemessenen Proben von Adsorbens je eine halbe Stunde lang kräftig durchgeschüttelt, abzentrifugiert und die abgeheberten Flüssigkeiten auf die Leitfähigkeit geprüft usw.).

Die Abb. 1—3 zeigen die Resultate der Adsorptionsmessungen in der Darstellungsweise der Langmuirschen Isothermengleichung. (Dabei bedeutet: a die adsor-

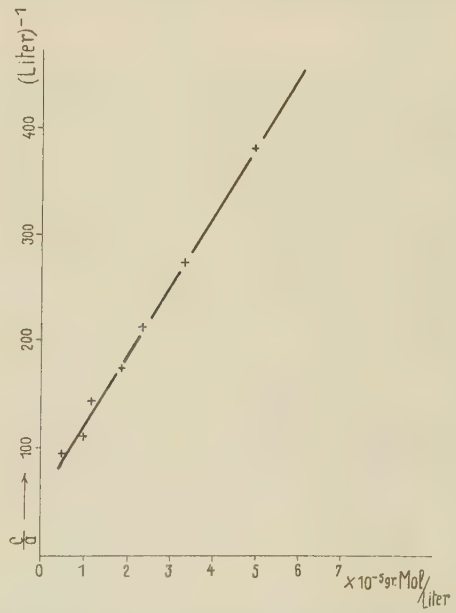


Abb. 1. Adsorption von SO_4^{--}-Ionen an $BaSO_4$-Präparat C (bei 20° C). Adsorbens: 10 g Bariumsulfat-Präparat C in 50 ccm Lösung

Tabelle 2

Ergebnisse der Messungen über die spezifische Oberflächengröße von Präparat C, Präparat D und Präparat E

Art des Präparates	Spezifische Oberflächengröße in gMol/g Substanz		Spez. Oberfläche in cm/g Substanz	Durchschnittlicher Radius der Kriställchen in 10^{-4} cm
	radiometrisch	mikroskopisch	radiometrisch	
Präparat C	$4{,}12 \cdot 10^{-6}$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}01 \cdot 10^{4}$	0,71
Präparat D	$75{,}0 \cdot 10^{-6}$	—	$18{,}39 \cdot 10^{4}$	0,04
Präparat E	$0{,}4 \cdot 10^{-6}$	$0{,}37 \cdot 10^{-6}$	$0{,}97 \cdot 10^{3}$	8,0

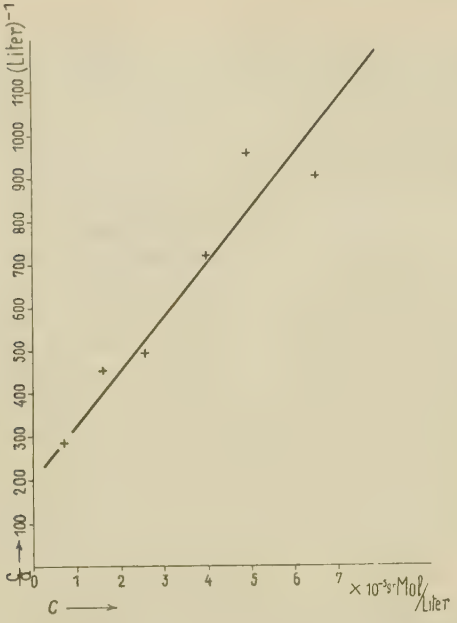


Abb. 2. Adsorption von SO_4^{--}-Ionen an $BaSO_4$-Präparat E (bei 20° C). Adsorbens: 4,2 g Bariumsulfat-Präparat E in 10 ccm Lösung

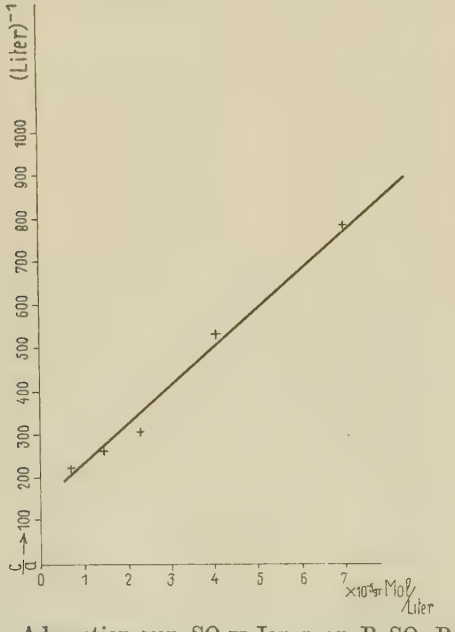


Abb. 3. Adsorption von SO_4^{--}-Ionen an $BaSO_4$-Präparat D (bei 20° C). Adsorbens: 0,95 g Bariumsulfat-Präparat D in 10 ccm Lösung

bierte Menge, c die Konzentration des Adsorptivs in dem Adsorptionsgleichgewicht, z die Zahl der Adsorptionsstellen.) Mit Hilfe der Zahlen der Adsorptionsstellen, wie dieselben aus den Figuren hergeleitet werden können, berechnet sich nun der „aktive Bruchteil" der Adsorbensoberfläche, indem man die Zahl der Adsorptionsstellen (z) durch die Gesamtzahl (X) der in der Oberfläche befindlichen Moleküle dividiert. Die so erhaltenen Zahlenwerte — zusammen mit den Löslichkeitsdaten — sind in bezug auf die bisher gründlich untersuchten Bariumsulfatpräparate in Tabelle 3 zusammengestellt.

Wie aus dieser Tabelle entnommen werden kann, ließ sich eine systematische Zunahme des „aktiven Bruchteils" der Oberfläche mit zunehmender Korngröße ziemlich sicher nachweisen, unter Bedingungen, wenn die Löslichkeit praktisch von der Korngröße unabhängig gefunden wurde. Damit ist nicht gesagt, daß eine evtl. Änderung der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Korngröße auch prinzipiell ausgeschlossen sei; dies kann ja schon mit Rücksicht auf die beträchtlichen Fehlergrenzen unserer Messungen nicht mit Sicherheit behauptet werden. Wohl ist aber der unzweifelhaft nachgewiesene Effekt der Zunahme von spezifischer Adsorptionskraft $\left(\varkappa = \frac{z}{X}\right)$ mit zunehmender Korngröße kaum auf irgendwelche Versuchsfehler zurückzuführen, und so liegt es auf der Hand, gerade diesen Effekt als die wichtigste Grundlage heranzuziehen, auf die eine zuversichtliche Theorie der Kinetik der isothermischen Umkristallisation aufgebaut werden kann. Dazu muß aber selbstverständlich vorausgesetzt werden, daß diejenigen Bedingungen erfüllt sind, die bei allen obigen Messungen vorhanden waren und von denen die wichtigste derart formuliert werden kann, daß Bariumsulfatpräparate von verschiedener Korngröße mit der reinen gesättigten Lösung von $BaSO_4$ in Berührung stehen.

Tabelle 3

Aktiver Bruchteil $\left(\varkappa = \frac{z}{X}\right)$ der Oberfläche von $BaSO_4$-Präparaten

Art des Präparates	Spezifische Oberfläche in cm/g Substanz	Löslichkeit in gMol/Liter	Korngröße in 10^{-4} cm	Aktiver Bruchteil der Oberfläche gefunden	berechn. n. Gl. [15]
Präparat D	$18{,}39 \cdot 10^4$	$1{,}085 \cdot 10^{-5}$	0,04	0,00167	ca. 0,003
Präparat C	$1{,}01 \cdot 10^4$	$1{,}071 \cdot 10^{-5}$	0,71	0,04	ca. 0,04
Präparat E	$0{,}97 \cdot 10^3$	$1{,}074 \cdot 10^{-5}$	8,0	0,052	—

4. Messungen über die Kinetik der isothermischen Umkristallisation von Bariumsulfatkriställchen

Bisherige Erfahrungen über Umkristallisationseffekte sprechen im allgemeinen dafür, daß der zeitliche Verlauf solcher Effekte meistens ein recht langsamer Prozeß sein muß, zumindestens vom Standpunkt irgendeiner gewöhnlichen kinetisch-analytischen Meßmethode aus beurteilt. In heterodispersen Suspensionen von derartiger Zusammensetzung wie eine solche, bestehend etwa aus Kriställchen von Präparat D und Präparat E (s. o.), in Berührung mit gesättigten wässerigen Bariumsulfatlösungen läßt sich eine merkliche Vergröberung der Teilchen erst nach mehreren Monaten mit Sicherheit feststellen. Aber eine tiefere, quantitative Analyse des zeitlichen Verlaufs des ganzen Vorganges etwa mit Hilfe von mikroskopischen Teilchenmessungen oder dergleichen scheint — selbst in einer so großen Zeitspanne — fast aussichtslos. Es wurde daher zur Messung der Umkristallisationsgeschwindigkeit eine spezielle radioaktive Methode ausgearbeitet, die sich an frühere Untersuchungen des Verfassers anlehnt.

Wie schon oben bemerkt wurde, bildet das äußerst bequem und dabei doch sehr genau meßbare natürliche radioaktive Bleiisotop ThB Mischkristalle mit Bariumsulfat und kann demzufolge vom letzteren auch in das Innere des Kristallgitters aufgenommen werden; das ThB verhält sich also gegenüber $BaSO_4$-Kriställchen in hohem Maße ähnlich wie gegenüber $PbSO_4$-Kriställchen. Nun, es wurde aber vom Verfasser vor etlichen Jahren nachgewiesen (10), daß zu wässerigen $PbSO_4$-Suspensionen zugesetzte ThB-Indikatormengen zunächst in die äußerste Oberflächenschicht eingetauscht, daran anschließend aber infolge der Umkristallisation allmählich auch in das Gitterinnere eingebaut werden; Hauptsache ist dabei, daß diese allmähliche Einlagerung einen regelmäßigen, kinetisch streng definierten und schon innerhalb einiger weniger Stunden sehr gut meßbaren Vorgang darstellt. Ist also die Geschwindigkeit der genannten ThB-Einlagerungen eine eindeutig definierte Zeitfunktion der Umkristallisationseffekte, dann sollte man hoffen, aus kinetischen Daten der ThB-Einlagerungen letzten Endes auch auf die Geschwindigkeit der Umkristallisation schließen zu können, und zwar schon auf Grund von Messungen, die nicht länger als einige Stunden zu dauern brauchen.

In quantitativer Beziehung gestaltet sich nun dieser Gedankengang folgendermaßen: Nehmen wir an, wir hätten eine wässerige Suspension von Bariumsulfat-Präparat E, zu der eine winzige Menge Thorium B zugesetzt werden soll. Infolge des — zur definierten kinetischen Untersuchung notwendigen — kräftigen Rührens stellt sich bald ein stationärer Zustand von $Ba^{++} \rightleftharpoons$ ThB-Ionenaustauschprozessen zwischen äußerster Oberflächenschicht der $BaSO_4$-Kriställchen und der Lösung her. Nach Einstellung eines solchen stationären Zustandes läßt sich nunmehr der oben erwähnte, langsame Vorgang der ThB-Einlagerung beobachten; der Verlauf desselben kann durch das System folgender simultanen Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k \cdot \frac{dy}{dt} \\ \frac{dx_2}{dt} &= w\,k\,y - w\,x_2 - w\,(x_2 - x_3) \\ \frac{dx_3}{dt} &= w\,(x_2 - x_3) - w\,(x_3 - x_4) \\ &\text{usw.} \end{aligned}\right\} \quad [1]$$

Dabei bedeuten: x_1, x_2, x_3 usw. die Menge des ThB in der ersten, zweiten, dritten Ionenschicht usw. der Kriställchen, y die Menge des ThB in der Lösung, k den Verteilungskoeffizienten von ThB in Beziehung auf die erste (äußerste) Oberflächenschicht und die Lösung, w die Wahrscheinlichkeit dafür, daß je ein ThB-Ion des Gitters in irgendeine der benachbarten Ionenschichten übergeht (infolge der Umkristallisation). Die Gesamtmenge (x) des ThB ändert sich dann in erster Näherung (wenn nämlich die Versuchsdauer nicht länger als einige Stunden ausmacht und die Umkristallisationsgeschwindigkeit verhältnismäßig gering ist) nach der untenstehenden Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{dy}{dt} + w \cdot k\,y - w\,(x_2 + x_3) \qquad [2]$$

Da nun $x_2 + x_3 = x - k\,y$, so läßt sich Gl. [2] auch folgendermaßen umformen:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{dy}{dt} + 2\,w\,k\,y - w\,x \qquad [2a]$$

Es sei nun die Gesamtmenge des ThB-Indikators m, das heißt, es sei

$$m = x + y, \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dy}{dt}.$$

Es gilt also die nachstehende Beziehung:

$$\frac{dm}{dt} - (1 + k) \cdot \frac{dy}{dt} = w\,(1 + 2\,k)\,y - w \cdot m \qquad [2b]$$

Nun läßt sich — solange die Suspension nicht mit anderen ThB-haltigen Suspensionen vermischt wird, solange sie also ein geschlossenes System bleibt — die ganze ThB-Menge (m) als konstant ansehen, also es gilt (für geschlossene Systeme!)*):

$$\frac{dm}{dt} = o$$

und damit auch:

$$-\frac{dy}{dt} = \frac{1+2k}{1+k} \cdot wy - w \cdot \frac{m}{1+k} \qquad [3]$$

Die Lösung von Gl. [3] lautet folgendermaßen:

$$y = A_1 \cdot e^{-a \cdot t} + A_2 \qquad [3a]$$

wo A_1 und A_2 Konstanten sind und

$$a = \frac{1+2k}{1+k} \cdot w. \qquad [3b]$$

Wird nun aber die Suspension mit einer anderen, ebenso ThB-haltigen Suspension (z. B. mit $BaSO_4$-Präparat D) vermischt, deren Dispersitätsgrad von demjenigen des — hier als Beispiel angeführten — Präparates E abweicht, so geht das ThB aus dem einen ursprünglichen System I mehr und mehr in das andere ursprüngliche System II über, eben infolge der Umkristallisation. Nach dem Zusammengießen der beiden Teilsysteme I und II kann also z.B. das Teilsystem II nicht mehr als geschlossen angesehen werden, d.h. die ursprünglich darin enthaltene ThB-Menge (m) bleibt nicht mehr konstant:

$$\frac{dm}{dt} \neq o$$

Gleichzeitig muß aber auch die Struktur der kinetischen Gleichung etwas abgeändert werden (gegenüber Gl. [2b]), weil sich nun der Umkristallisation von Teilsystem II auch ein anderer Effekt überlagert, nämlich eben der Übergang von Bariumsulfat aus den Kriställchen des Teilsystems I in das Teilsystem II, und dieser einseitige Materietransport beeinflußt ja ebenfalls die Wahrscheinlichkeit der Einlagerung von ThB in das Innere der Kriställchen von Teilsystem II. Der genannte einseitige Materietransport besteht darin, daß zeiteinheitlich eine gewisse Bariumsulfatmenge aus der festen Phase von Teilsystem I sich auflöst und eine ebenso große Bariumsulfatmenge an der Oberfläche der festen Phase von Teilsystem II ausgefällt wird. Dadurch wird je ein bestimmter Bruchteil p von x (im Gleichungssystem [1]) in die zweite Ionenschicht, ein ebenso großer Bruchteil von x in die dritte Ionenschicht des Kristallgitters von Teilsystem II übergeführt („eingegraben") usw., d.h., anstatt mit Gl. [1] wird man jetzt mit Gleichungssystem [4] zu tun haben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k \cdot \frac{dy}{dt} \\ \frac{dx_2}{dt} &= (w+p) \cdot ky - wx_1 - w(x_2 - x_3) \\ \frac{dx_3}{dt} &= (w+p)\, x_2 - w\, x_3 - w(x_3 - x_4) \\ &\text{usw.} \end{aligned}\right\} \qquad [4]$$

Infolgedessen modifizieren sich die Gl. [2] bzw. [2c] — unter den oben definierten Voraussetzungen einer nicht zu großen Geschwindigkeit der Umkristallisation — folgendermaßen:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{dy}{dt} + w \cdot k \cdot y - w(x_2 + x_3) + p\, x, \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{dy}{dt} + 2\, w\, k\, y + (p - w) \cdot x \qquad [4a]$$

schließlich (anstatt von Gl. [2b]) wird nun folgendes gelten:

$$\frac{dm}{dt} - (1+k) \cdot \frac{dy}{dt} = [(1+2k)w - p] \cdot y + (p - w) \cdot m \qquad [4b]$$

Eine einfache Lösung von Gl. [4b] kann dadurch gesichert werden, indem man dafür sorgt, daß die Menge des in der Lösung gebliebenen Indikators während der ganzen Dauer des Versuches praktisch konstant ($= y^*$) bleibt, d.h.:

$$\frac{dm}{dt} = (p - w) \cdot m + [(1 + 2k)\, w - p] \cdot y^* \qquad [5]$$

Unter solchen Versuchsbedingungen gilt also folgendes:

$$m = B_1 \cdot e^{(p-w) \cdot t} + B_2 \qquad [5a]$$

mit B_1 und B_2 als Konstanten. Zur selben Zeit gilt für Teilsystem I eine ähnliche Beziehung, nämlich:

$$m' = B'_1 \cdot e^{(p' - w') \cdot t} + B'_2 \qquad [5b]$$

Die Nebenbedingungen zu den Gl. [5a] und [5b] lauten nun wie folgt:

$m + m' =$ konstant $= m_o$ ($=$ die Gesamtmenge des in den Teilsystemen I und II vorhandenen ThB-Indikators), d.h.:

$$B_1 \cdot e^{(p-w)t} + B'_1 \cdot e^{(p' - w')t} + B_2 + B'_2 = m_o.$$

Diese letztere Beziehung kann nur dann möglich sein, wenn

$$B_1 \cdot e^{(p-w)t} + B'_1 \cdot e^{(p' - w')t} = 0,$$

*) Die Menge des radioaktiven Indikators klingt natürlich mit der Zeit im Sinne des Zerfallsgesetzes ab; da aber diese Abklingung in allen Teilen des Systems die gleiche ist und durch die chemische Reaktion selbst nicht beeinflußt wird, kann sie einfach außer acht gelassen werden.

oder anders ausgedrückt:

$$B'_1 = -B_1 \cdot e^{[(p-p')-(w-w')]\cdot t}.$$

Ferner muß nach Gl. [5a] zur Zeit $t = 0$ folgendes gelten:

$$m^{(0)} = B_1 + B_2$$

und zur Zeit $t \to \infty$:

$$m^{(\infty)} = B_2$$

Der Wert des Zuwachses $\Delta\, m^{(\infty)} = m^{(\infty)} - m^{(0)}$ beträgt also den folgenden Zahlwert:

$$\Delta\, m^{(\infty)} = -B_1 = B'_1$$

Es bestehen also die untenstehenden Beziehungen:

$$m = -\Delta\, m^{(\infty)} \cdot e^{(p-w)\,t} + m^{(\infty)};$$

$$m' = +\Delta\, m^{(\infty)} \cdot e^{(p-w)\cdot t} + m'_o - m^{(\infty)}. \quad [6]$$

Mit anderen Worten: die Menge des ThB muß in dem einen Teilsystem mit zunehmender Zeit zunehmen, in dem anderen aber abnehmen*).

Die Geschwindigkeit beider Teilvorgänge wird ausschlaggebend durch die Größe $(p - w)$ bestimmt; der Zahlenwert dieser maßgebenden Größe kann auch dadurch ermittelt werden, daß man die Zahlenwerte der beiden Differentialquotienten in Gl. [4b] graphisch auswertet und auf diese Weise die Gl. [4b] in bezug auf $(p - w)$ auflöst. Nach der experimentellen Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsgrößen w und $(p - w)$ läßt sich nun die Geschwindigkeit der Umkristallisation wie folgt berechnen.

Im Sinne der in dem ersten Teil dieser Arbeitsfolge entwickelten Zusammenhänge bedeutet ein Unterschied des „aktiven Bruchteils" $\left(\frac{z}{X}\right)$ der festen Wand des Teilsystems I gegenüber demjenigen von Teilsystem II einen Unterschied $(\Delta\, g)$ der chemischen Potentiale der Wandbestandteile von Teilsystem I bzw. Teilsystem II gegenüber der Lösung. Infolge dieses Unterschiedes $(\Delta\, g)$ ist es nun zu erwarten, daß die Wandbestandteile von Teilsystem I in die feste Wand des Teilsystems II übergehen, selbst wenn die chemischen Potentiale in den Lösungsphasen beider Systeme gleich sind, d. h., selbst wenn kein Unterschied in den Löslichkeiten der Kriställchen von Teilsystem I und II vorhanden ist. Auch die Geschwindigkeit dieses Materieüberganges läßt sich angeben, und zwar als eine aus zwei Teilvorgängen bestehende Geschwindigkeitsgröße:

a) Die von der festen Wand des Teilsystems I zeiteinheitlich abgelöste Menge Bariumsulfates beträgt den Wert (1):

$$-\frac{d\,m_I}{d\,t} = -D \cdot (F)_I \cdot \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{z}{X}\right)_I \cdot C_o = -(X)_I \cdot w',$$

wenn C_o = Löslichkeit des Bariumsulfates, D = Diffusionskoeffizient, $(F)_I$ = Oberflächengröße der festen Wand von Teilsystem I, d = Dicke der Nernstschen Adhäsionsschicht.

b) An die Oberfläche der festen Phase von Teilsystem II gelangt (ebenfalls zeiteinheitlich) von der flüssigen Phase her die nachstehende Substanzmenge:

$$+\frac{d\,m_{II}}{d\,t} = D\,F_{II} \cdot \frac{C_o}{d}$$

Die unter a) angegebene Substanzmenge bildet davon den folgenden Bruchteil

$$q = \frac{(X)_I \cdot w'}{D \cdot (F)_{II} \cdot C_o/d}.$$

Es ist also dieser Bruchteil von $\frac{d\,m_{II}}{d\,t}$, der vom Teilsystem I über die Lösung hindurch in die Grenzschicht des Teilsystems II übergeht. Mit anderen Worten, es gelangt zeiteinheitlich eine Substanzmenge

$$q \cdot D \cdot F_{II} \cdot C_o/d = X_1 \cdot w'$$

vom Teilsystem I in die Grenzschicht des Teilsystems II, vorausgesetzt, daß $q \ll 1$. Es bleibt aber nur ein Bruchteil dieser Menge in der Grenzschicht des Teilsystems II haften, und zwar der folgende Bruchteil [2]:

$$1 - \exp.\left(-\frac{\Delta\, g}{k\,T}\right)$$

Die Geschwindigkeit der Substanzüberführung aus Teilsystem I in das Teilsystem II läßt sich also wie folgt angeben:

$$\frac{d(m_{I \to II})}{d\,t} = X_1 \cdot w' \cdot (1 - e^{-\Delta g/k\,T}) = D \cdot F_I \cdot \frac{C_o}{d} \cdot \left(\frac{z}{X}\right)_I \cdot (1 - e^{-\Delta g/k\,T}) \quad [8]$$

Nun läßt sich der Wert von $\frac{\Delta g}{kT}$ folgendermaßen entwickeln [12]:

$$\frac{\Delta\, g}{kT} = \ln\left(\frac{z}{X}\right)_{II} - \ln\left(\frac{z}{X}\right)_I$$

Es gilt also:

$$1 - e^{-\Delta g/k\,T} = 1 - \frac{(z/X)_I}{(z/X)_{II}} = \frac{(z/X)_{II} - (z/X_I)}{(z/X)_I}$$

*) Wie aus den weiter unten folgenden Ausführungen hervorgehen wird, besteht durchweg die Ungleichung: $w > p$, d. h. der Exponent in Gl. [6] ist durchweg negativ.

Nach Einsetzen dieses Wertes in Gl. [8] ergibt sich folgendes:

$$\frac{d(m_{I\to II})}{dt} = D \cdot F_I \cdot \frac{C_o}{d} \cdot \left(\frac{z}{X}\right)_I \cdot \frac{(z/X)_{II} - (z/X)_I}{(z/X)_{II}} \qquad [9]$$

Da nun die auf der linken Seite von Gl. [9] stehende Substanzmenge, die in der Zeiteinheit an die feste Wand des Teilsystems II angelagert wird, diese Wand (die insgesamt χ_{II} Moleküle enthält) bis zum Bruchteil

$$\frac{d(m_{I\to II})}{dt} \Big/ X_{II}$$

bedeckt, so ist offenbar

$$X_{II} \cdot p = \frac{d(m_{I\to II})}{dt} \qquad [10]$$

In Kenntnis der (radiometrisch, nach dem oben entwickelten Verfahren) experimentell sehr leicht bestimmbaren Größe p läßt sich also die Geschwindigkeit der Umkristallisation (d.h. die linke Seite von Gl. [9]) berechnen. Oder aber man berechnet — unter Benutzung der Daten von Tabelle 3 — die rechte Seite von Gl. [9], und durch Dividieren des so berechneten Zahlenwertes durch die Oberflächengröße X_{II} erhält man den Wert von p; dieser letztere läßt sich dann experimentell (radiometrisch) kontrollieren. Es soll hier dieser letzterwähnte Weg eingeschlagen werden.

Im Verlaufe unserer Versuche wurden zunächst die Zahlenwerte der Wahrscheinlichkeitsgrößen w und w' experimentell festgestellt, indem man die Geschwindigkeit der Einlagerung von ThB in die feste Phase des $BaSO_4$-Präparates E bzw. $BaSO_4$-Präparates D bestimmte. Die diesbezüglichen Meßresultate sind in Abb. 4 bzw. 5 graphisch dargestellt. (In diesen Abbildungen bedeutet x die zur Zeit t in der festen Phase gefundene ThB-Menge, in Bruchteilen der ganzen, dem System zugesetzten ThB-Menge ausgedrückt). Die auf Gl. [3b] gestützte analytische Methode lieferte aus den dargestellten Daten die folgenden Zahlenwerte*):

w 0,96 (Std.)$^{-1}$ für Präparat E,

w 0,18 (Std.)$^{-1}$ für Präparat D.

*) Es muß bemerkt werden, daß die Methode von Gl. [3b] im Falle des Präparates E nur eine größenordnungsmäßige Bestimmung von w gestattete, da die Einwanderungsgeschwindigkeit bei diesem Präparat nicht allzu klein war. Es kann aber gezeigt werden, daß der dadurch begangene Fehler den richtigen Wert von p nicht merklich beeinträchtigt. Auf solche feineren Züge der Methode soll in späteren Arbeiten noch zurückgekommen werden.

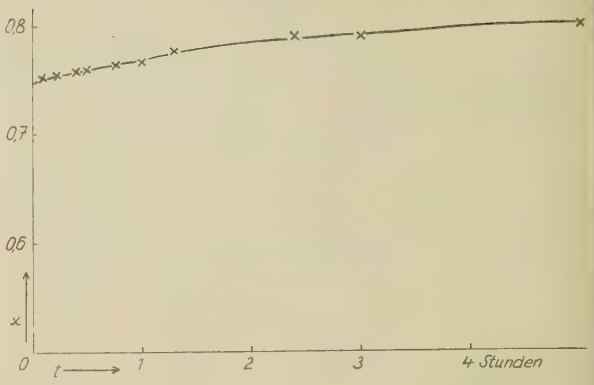


Abb. 4. Einlagerung von ThB in die Oberflächenschichten von $BaSO_4$-Präparat D (bei 20° C)
Adsorbens: 0,019 g Bariumsulfat-Präparat D in 51 ccm Lösung

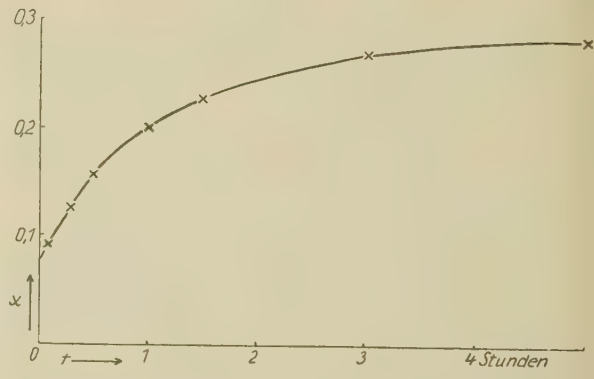


Abb. 5. Einlagerung von ThB in die Oberflächenschichten von $BaSO_4$-Präparat E (bei 20° C)
Adsorbens: 0,92 g Bariumsulfat-Präparat E in 51 ccm Lösung

Aus den Abb. 4—5 ist es auch ersichtlich, daß der stationäre Zustand — unter den angegebenen Bedingungen — in etwa drei Stunden erreicht wurde: von da an war die Geschwindigkeit der Einwanderung (selbst im Falle des Präparates E) nur mehr geringfügig. Es ließ sich auch vorhersagen, daß die Voraussetzungen von Gl. [5] wenigstens näherungsweise erfüllt werden, wenn man die zusammenzugießenden Teilsysteme folgendermaßen aufbaut:

Teilsystem I 0,0095 g des Präparates D in 26 ccm gesättigter $BaSO_4$-Lösung;

Teilsystem II 0,46 g des Präparates E in 26 ccm gesättigter $BaSO_4$-Lösung.

Schüttelte man diese Teilsysteme drei Stunden lang mit ThB, so zeigten sich durchschnittlich ähnliche Verteilungs-Verhältnisse; wie hier am folgenden konkreten Beispiel angeführt werden soll:

Menge des ThB in der festen Phase von Teilsystem I (ausgedrückt in willkürlichen elektroskopischen Einheiten)	7,62
Menge des ThB in der flüssigen Phase von I	17,56
Menge des ThB in der festen Phase von II	7,93
Menge des ThB in der flüssigen Phase von II	20,95

Die festen Phasen von I bzw. II enthielten also 14,1 % bzw. 14,71 % der Gesamtmenge von ThB. Nach Zusammengießen der beiden Teilsysteme und zwei Minuten lang dauerndem kräftigem Durchschütteln der nun vereinigten Systeme wurde nun die ganze Suspension 2 Minuten lang stehen gelassen, damit sich die Kriställchen des grobkörnigen Teilsystems II absetzten. Die darüber stehende Suspension des feinkörnigen Teilsystems I wurde nun abgegossen, abzentrifugiert und die so erhaltenen drei Fraktionen (nämlich: a) die abzentrifugierte Lösung, b) die Kristallmasse des Teilsystems I und c) die Kristallmasse des Teilsystems II) für sich gesondert auf ihren ThB-Gehalt geprüft. Es wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

ThB-Menge in der abzentrifugierten Lösung	38,1 Einheiten
ThB-Menge in der Kristallmasse von I	7,79 „
ThB-Menge in der Kristallmasse von II	7,90 „

Die ganze Menge des ThB verteilte sich also zwischen den Fraktionen nach folgendem Verhältnis: 70,83:14,48:14,69 (in Prozenten). D.h., der stationäre Zustand wurde durch das Zusammengießen praktisch nicht verändert, was so viel bedeutet, daß die Austauschprozesse (die im vorliegenden System innerhalb 2 Minuten sicher beendet waren) die Verteilungszahlen der Teilsysteme I bzw. II nicht merklich beeinflußten. (Die geringe Änderung im Teilsystem I, nämlich 14,1 % → 14,48 %) kam daher, weil das Teilsystem II auch einige feinkörnige Kriställchen hatte, die bei dieser Prozedur zum Teilsystem I übergingen und dessen ThB-Gehalt vermehrten.) Jede nachfolgende Änderung in den Verteilungszahlen mußte also offenbar auf den oben theoretisch diskutierten Materietransport (aus Teilsystem I nach Teilsystem II) zurückgeführt werden.

Solche Änderungen der Verteilungszahlen wurden nun in der Tat festgestellt, und zwar in der Weise, daß man die soeben gekennzeichneten Teilsysteme — wiederum für sich selbst — drei Stunden lang mit ThB schüttelte, dann goß man die beiden Suspensionen zusammen und schüttelte weiter, aber nun nicht zwei Minuten lang, sondern 1, 2, 3, 5 . . . Stunden lang, und dann erst wurden die Fraktionen — auf die oben beschriebene Weise — voneinander getrennt. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Abb. 6 dargestellt, wobei die ThB-Mengen als Bruchteile der im ganzen vereinigten System vorhandenen ThB-Menge ausgedrückt sind.

Man erkennt leicht, daß der allgemeine Kurvenverlauf in dieser Abbildung qualitativ den in Gl. [6] ausgedrückten Erwartungen durchaus entspricht; in quantitativer Beziehung verhalten sich aber die beiden Kurven der Abbildung nicht ganz symmetrisch (wie es die Gl. [6] fordert). Das ist darin begründet, daß die Voraussetzungen der Gl. [4—6] nicht scharf erfüllt sind: Präparat E enthält nämlich — schon nach Verlauf von 1—2 Stunden — das ThB nicht nur in den ersten drei äußersten Atomschichten der Grenzphase, sondern auch in den tiefer liegenden Schichten (weil infolge der größeren Umkristallisationstendenz dieses Präparates die Einlagerungsgeschwindigkeit von ThB ziemlich groß ist), während das langsam umkristallisierende Präparat D den obigen einfachen theoretischen Erwartungen praktisch voll entspricht. (Vgl. auch die Abb. 4—5.) Die aus den beiden Kurven der Abb. 6 hergeleiteten Zahlenwerte von $(p-w)$ sind aber nahe gleich, nämlich

$$-(p-w) \approx 0{,}35\ (\text{Std.})^{-1};$$

demgemäß ist (bei 20° C Temperatur, bei der die Versuche ausgeführt wurden):

$$p \approx w - 0{,}35 = 0{,}61\ (\text{Std.})^{-1}.$$

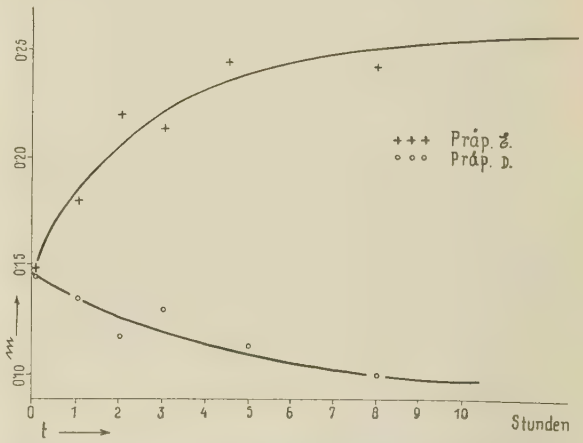


Abb. 6. Überführung von ThB aus den Oberflächenschichten des Präparates D in diejenigen des Präparates E infolge von Umkristallisation

Andererseits berechnet sich der Wert von p (für 20° C Temperatur) nach Gl. [9] zu:

$$(p)_{theor} = 0{,}54\ (\text{Std.})^{-1}.$$

Obwohl diese Zahl einstweilen nur als eine grobe Näherung angesehen werden kann (mit Rücksicht auf die spärliche Anzahl von zuversichtlichen experimentellen Daten), so läßt doch ein Vergleich mit dem Experiment die Richtigkeit der oben entwickelten Vorstellungen beurteilen, insbesondere mit Bezugnahme auf die Frage, ob nicht auch die früheren theoretischen Vorstellungen eine ebenso gute Übereinstimmung mit der Erfahrung gewährleisten. Nun, stellt man sich auf den Standpunkt der — aus der Thomsonschen Theorie hergeleiteten — bekannten kinetischen Gleichung von Noyes, Whitney, Nernst Brunner und Berthond*), so müßte man — auf Grund geläufiger Daten über die Oberflächenspannung (13) des $BaSO_4$ — einen etwa 1200mal (!) so großen Zahlenwert für p erwarten wie den obigen, experimentell gefundenen Wert. Dieser krasse Widerspruch zwischen klassischer Theorie und dem Experiment drängt eben auf eine Revision unserer theoretischen Ansichten, welche die Struktur von stark gekrümmten Oberflächen anbelangen.

B. Theoretisches über den Mechanismus der isothermischen Umkristallisation

1. Eine kinetische Begründung des Verhaltens adsorbierter Teilchen an gekrümmten Oberflächen

Es ist allgemein üblich, die Wechselwirkung eines festen Adsorbens mit adsorbierten Gasteilchen oder Ionen statistisch in der Weise darzustellen, daß man die Elementarprozesse der Wechselwirkung als Einzelstöße betrachtet, deren durchschnittliche Zahl und Impulsgröße nach Schwankungsgesetzen geregelt wird. Die bisherigen Untersuchungen des Verfassers über Adsorptionserscheinungen sind nun aber nicht restlos mit einer solchen Auffassung in Einklang zu bringen; vielmehr wird man bei der gründlichen Analyse von vielen experimentellen Tatsachen zu der Vorstellung gezwungen, daß die adsorptive Wechselwirkung in Grenzschichten kein einfaches statistisches Problem darstellt, sondern daß dabei auch die Art und Weise der Teilchenbewegungen vom Adsorptiv mit berücksichtigt werden muß. Das wichtigste Merkmal dieser Teilchenbewegungen besteht darin, daß das Adsorptivteilchen sich in aperiodisch-anharmonischen Schwingungen zur festen Wand des Adsorbens nähert; es läßt sich zeigen, daß die Geschwindigkeit einer solchen Bewegung in dem Anfangsstadium des Stoßes — also in dem Zustand der eigentlichen Adsorption — nicht allzu groß ist (14). Jedenfalls kann diese Geschwindigkeit (des Anprallens an die Wand) in der Adsorptionshaut selbst mit den gewöhnlichen gaskinetischen Geschwindigkeiten verglichen werden. Daraus ergibt sich aber die Schlußfolgerung, daß bei der Analyse von unelastischen Stößen der Adsorptivteilchen auch eine tangentiale (zur festen Wand parallele) Bewegung und eine damit verknüpfte Raumbeanspruchung des Adsorptivteilchens mit in Erwägung gezogen werden muß.

Die Auswirkung einer solchen tangentialen Bewegung kommt auch darin zur Geltung, daß dadurch die radiale (zur festen Wand senkrechte) Bewegung des adsorbierten Teilchens verlangsamt wird, wie dies im Falle einer gekrümmten Oberfläche ohne weiteres einzusehen ist. Wäre nämlich keine tangentiale Bewegung vorhanden, so ließe sich die Beschleunigung eines schwingenden Ions näherungsweise durch den Ansatz:

$$\frac{d^2x}{dt^2} \approx -\frac{K}{m} \cdot x$$

darstellen (m = Masse des Ions, x = Amplitude der Schwingung), während bei Vorhandensein einer radialen Bewegung die Beschleunigung folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$\frac{d^2x}{dt^2} \approx -\frac{K}{m} \cdot x + \frac{v_t^2}{r} = -\frac{K}{m}\left(1 - \frac{v_t/r}{K/m}\right) = -\frac{K'}{m} \qquad [11]$$

wenn r = Radius des adsorbierenden Kriställchens, v_t = Geschwindigkeit der tangentialen Bewegung des adsorbierten Ions und K' = „korrigierte Kraftkonstante". (Hierüber s. w. u.)

Nun läßt sich die Raumbeanspruchung (δv) folgendermaßen berechnen (15):

$$\delta v \approx q^{1,2} \cdot (2\pi k T/K' \qquad [12]$$

(q = Flächenbedarf je eines adsorbierten Ions). Mit Einsetzung des obigen Wertes von K' in Gl. [12] erhält man folgendes:

*) Bekanntlich lautet diese kinetische Gleichung folgendermaßen: $\frac{d(m_{I \to II})}{dt} = D \cdot F_{II} \cdot \frac{c - C_o}{d}$, wobei c die — als größer angenommene — Löslichkeit der feinstdispersen Kriställchen der Suspension bedeuten soll.

$$\delta v = q^{1,2} \cdot \frac{2\pi k T}{K\left(1 - \frac{v_t^2/r}{K \cdot \bar{x}/m}\right)} = \delta v_\infty \cdot \frac{1}{1 - \frac{v_t^2/r}{K \cdot \bar{x}/m}} \quad [12]$$

oder:

$$\ln \frac{\delta v}{\delta v_\infty} \approx \frac{v_t^2/r}{K \cdot \bar{x}/m},$$

da ja $\frac{v_t^2/r}{K\bar{x} \cdot /m}$ im allgemeinen gering ist. (δv_∞ = Raumbeanspruchung des adsorbierten Ions für den Grenzfall $r \to \infty$)

Eine näherungsweise Auswertung von Gl. [12] kann nun dadurch geschehen, daß man den gewöhnlichen gaskinetischen Mittelwert für v_t einsetzt:

$$v_t^2 \approx \frac{2 k T}{m}$$

und ebenso für $\bar{x}$ einen vernünftigen Mittelwert annimmt, etwa $\approx 1 - 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm), wenn man sich vorstellt, daß das Adsorptiv-Ion etwa die Hälfte seiner Aufenthalts-Zeitdauer in der Adsorptionshaut verbringt*). Was den Zahlenwert von K anbelangt, so muß betont werden, daß im Sinne unserer obigen Auseinandersetzungen K nicht die Kraftkonstante der Einzelschwingungen bedeutet, sondern eine scheinbare Kraftkonstante, die eben der Beschleunigung in der zeitlichen Abnahme der Schwingungsamplitude der aperiodischen Bewegung proportional ist. Da diese aperiodische Abnahme der Amplitude viel langsamer erfolgt als die der Einzelschwingungen, so muß auch der Wert der scheinbaren Kraftkonstanten K viel geringer sein als die wahre Kraftkonstante der Einzelschwingungen. Man wird wohl kaum einen großen Fehler begehen, wenn man (in Anlehnung an Gl. [12]) näherungsweise ansetzt:

$$\frac{\text{inbare Kraftkonstante}}{\text{re Kraftkonstante}} \approx \left(\frac{\text{scheinbares Phasenvolumen}}{\text{wahres Schwingungsvolumen}}\right)^{-1} \quad [13]$$

Nun besteht zwischen der wahren Kraftkonstanten und der Lösungswärme (ε_L) die folgende näherungsweise Beziehung:

$$\text{wahre Kraftkonstante} \approx \frac{\varepsilon_L}{x}$$

Die Verhältniszahl auf der rechten Seite von Gl. [14] beträgt (16) für $BaSO_4$ zirka $0{,}4 \cdot 10^{-4}$. Es ergibt sich also die untenstehende Näherungsformel:

$$K \approx 2{,}5 \cdot \frac{\varepsilon_L}{x} \cdot 10^{-4},$$

*) Es wird beabsichtigt, die hier nur skizzenweise dargestellten Rechnungen in späteren Arbeiten noch genauer zu entwickeln.

das heißt:

$$\ln \frac{\delta v}{\delta v_\infty} \approx 2{,}5 \cdot \frac{k T}{\varepsilon_L} \cdot 10^4 \cdot \frac{\bar{x}}{r} = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{R T}{E_L} \cdot \frac{\bar{x}}{r} \quad [14]$$

(E_L = Lösungswärme für 1 g Ionenmenge). Statt der Volumina δv und δv_∞ lassen sich die Zahlen der Adsorptionsstellen anführen:

$$\Delta v/\delta v = z \quad \text{bzw.} \quad \Delta v/\delta v_\infty = z_\infty$$

(Δv = Gesamtvolumen der Grenzschicht, entsprechend einer gegebenen Oberflächengröße, die in der festen Wand z. B. die Gesamtzahl X von Bariumsulfatmolekülen enthalten möge). Es kann also die folgende Beziehung angeschrieben werden:

$$\delta v = \frac{\Delta v}{z} = \frac{\Delta v/X}{z/X} \quad \text{und} \quad \delta v_\infty = \frac{\Delta v/X}{z_\infty/X},$$

das heißt:

$$\ln\left(\frac{z_\infty}{X}\right) - \ln \frac{z}{X} \approx 2{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{R T}{E_L} \cdot \frac{x}{r} \quad [15]$$

Die letzte Kolonne der Tabelle 3 enthält auch Zahlenwerte, die mit dieser Gleichung berechnet wurden. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden dürfte wohl als ein Hinweis darauf angesehen werden können, daß das oben entworfene theoretische Bild — wenn auch z. Zt. noch recht unvollkommen — das Problem der Struktur von Ionenadsorptionsschichten an gekrümmten Oberflächen im wesentlichen richtig zu ergreifen vermag.

2. Beziehungen zwischen kinetischen und thermodynamischen Ansichten betreffend die Oberflächenkräfte

Vielleicht dürfte es merkwürdig vorkommen, daß die vorangehend hergeleitete Gl. [15] nichts Gemeinsames mit der bekannten Thomsonschen Formel hat, obwohl beide Formeln offenbar dasselbe Ziel verfolgen: die an der Oberfläche wirksamen Kräfte theoretisch begreiflich zu machen. Von diesem gemeinsamen Ziel abgesehen ist aber die prinzipielle Anschauungsweise, die in Gl. [15] ihren Niederschlag findet, eine ganz andere als die Thomsonsche Methode, indem darin die kinetischen Elemente der Grenzflächenstruktur benutzt werden, im Gegensatz zur Thomsonschen Theorie, die sich auf den statischen Begriff der Löslichkeit aufbaut. Es läßt sich zeigen, daß die Aussagen der beiden Theorien sich nicht in allem decken können, wenigstens dann nicht, wenn es sich um Fragen der Struktur der aus Ionen aufgebauten Gitteroberflächen handelt.

Um dies einzusehen, nehmen wir an, wir hätten ein Bariumsulfatkristallpulver von genügend großer Oberfläche, so daß in dem Lösungsgleichgewicht sich nur die Oberflächenschichten beteiligen. Das Lösungsgleichgewicht kann dann als ein Adsorptionsgleichgewicht aufgefaßt werden, auf das die Langmuir-Hückelsche Gleichung in folgender Form angewendet werden kann:

$$\frac{\zeta/v}{X-\zeta} = \frac{\zeta/v}{X} + \frac{1}{X}\cdot\frac{e^{\varepsilon_a/kT}}{\delta v} \qquad [16]$$

(X = Gesamtzahl der Grammole in der Oberfläche, ζ = Zahl der in Lösung gegangenen Grammole, v = Lösungsvolumen). Nach Umformen lautet nun die Gl. [16] wie folgt:

$$\frac{\zeta^2/v}{X-\zeta} = \frac{e^{-\varepsilon_a/kT}}{\delta v} \qquad [16a]$$

Nun ist die Sachlage eine derartige, daß beim Entfernen je eines Ba^{++}-Ions von der Grenzfläche auch je ein SO_4^{--}-Ion entfernt (gelöst) werden muß (infolge des Gesetzes der Elektroneutralität), was gleichbedeutend damit ist, als ob ein Ba^{++}-Ion adsorbiert worden wäre. Dies bedeutet so viel, daß auf der linken Seite von Gl. [16] die nachstehende Substitution vorgenommen werden kann:

$$X-\zeta=\zeta, \text{ also: } \zeta/v = \frac{1}{\delta v}\cdot e^{\varepsilon_a/kT}$$

Mit anderen Worten: das Lösungsgleichgewicht stellt eine ganz spezielle Art von Adsorptionsgleichgewicht dar, für welches die Zahl der Adsorptionsstellen überhaupt keine Bedeutung hat. Demzufolge können aus Löslichkeitswerten nicht auf solche Kräfte Schlüsse gezogen werden, deren Maß eben durch die Zahl der Adsorptionsstellen erfaßt werden kann, d.h. auf diejenigen Kräfte, die für kinetische Erscheinungen in hohem Maße verantwortlich sind.

Trotz der Verschiedenheit der kinetischen und der thermodynamischen Anschauungsweise bietet sich als feste Grundlage der Diskussion diejenige Thomsonsche Idee, nach welcher die Arbeit der Oberflächenspannung unter definierten Bedingungen als Maß der freien Energie der Auflösung von Kristallbestandteilen angesehen werden kann. Allerdings müssen diese Bedingungen scharf und exakt formuliert werden, wie dies aus dem folgenden, auf das Prinzip der virtuellen Verschiebungen bezogenen Hinweis hervorgehen dürfte:

Dieses Prinzip verlangt, daß bei einer unendlich geringen Verrückung des im Lösungsgleichgewicht bestehenden Systems die von der Oberflächenspannung geleistete Arbeit genau der erwähnten freien Energie gleichzusetzen ist, d.h.

$$\frac{2M}{r\cdot\varsigma}\cdot\sigma = \text{freie Energie der Auflösung } (pro\ g\ Mol) \qquad [17]$$

(σ = Oberflächenspannung, M = Molekulargewicht, ς = Dichte der kondensierten Phase)*). Es kommt nun alles darauf an, wie man die genaue Bedeutung der rechten Seite von Gl. [17] auslegt.

Im Gleichgewichtssystem — wie ein solches hier eben diskutiert wird — beträgt die freie Energie der Auflösung natürlich Null; setzt man aber dem System eine geringe Menge radioaktiven Ba^{++}-Ions (oder SO_4^{--}-Ions oder — in Kenntnis der Gesetze der Mischkristallbildung — Pb^{++}-Ions usw.) zu, so wird das Gleichgewicht gestört: das radioaktive Ba^{++}-Ion (zum Beispiel) wird aus der einen Phase teilweise in die andere übergehen, z.B. aus der Lösung in fester Form an der Kristalloberfläche ausfallen. Zwar besteht diese Ausfällung zum größten Teil aus Ionenaustauschprozessen, die ja keine Änderung der freien Energie mit sich ziehen, aber ein ganz bestimmter Bruchteil der ausgefällten Ba^{++}-Ionen wird (ohne Austausch!) in der Adsorptionshaut des $BaSO_4$-Kriställchens haften bleiben**), und diese Adsorption geht schon mit einer bestimmten Änderung der freien Energie einher. Die ganze Änderung der freien Energie der Ausfällung ist also — unter den Bedingungen einer vir-

*) Zur Grundgleichung [17] gelangt man etwa folgendermaßen: Entfernt man δz g Mole Substanz aus der kondensierten Phase (deren Radius r sein soll), so wird das neue (verminderte) Volumen derselben folgenden Wert annehmen:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{M}{\varsigma}\delta z = \frac{4}{3}\pi r^3\left(1-\frac{M\cdot\delta z}{4/3\cdot\pi r^3\,\varsigma}\right) = \frac{4}{3}\pi r_1^3$$

$$\text{mit } r_1 = r\left(1-\frac{M\cdot\delta z}{4/3\cdot\pi r^3\,\varsigma}\right)^{1/3} = r\left(1-\frac{1}{4}\cdot\frac{M\cdot\delta z}{\pi r_3\,\varsigma}\right).$$

Die Abnahme der Oberflächengröße erhält also den Wert:

$$4\pi r^2 - 4\pi r_1^2 = \frac{2M}{r\cdot\varsigma}\cdot\delta z\ ,$$

woraus sich tatsächlich die linke Seite von Gl. [17] herleitet.

**) Das hier skizzierte Gedankenexperiment ist nicht willkürlich, sondern es stützt sich auf ein großes Tatsachenmaterial. Der Verfasser hat ja auf diese Weise radioaktiven Indizierens in vielen Systemen auch makroskopische Adsorptionswerte bestimmen können. (Vgl. z. B. L. Imre, Trans. Farad. Soc., loc. cit.)

tuellen Verschiebung! — gleichbedeutend mit der freien Energie der Adsorption.

Nun läßt sich diese letztere nach van t'Hoffs Theorie folgendermaßen berechnen:

$$\text{freie Energie der Adsorption} = -RT \ln K_{Ads} + RT \ln \frac{\mathfrak{A}_{Ads}}{\mathfrak{A}_{Log}} \quad [18]$$

wenn K_{Ads} = die Konstante des Gleichgewichtes zwischen Adsorptionshaut und Lösung, $\mathfrak{A}_{Ads}$ = chemische Aktivität der adsorbierten (radioaktiven) Ionenart, $\mathfrak{A}_{Log}$ = chemische Aktivität der (radioaktiven) Adsorptiv-Ionenart in der Lösung. Da nun die Menge der zum System zugesetzten (radioaktiven) Ionenart unendlich gering war, so drückt sich das Adsorptionsgleichgewicht — im Sinne der Langmuir-Hückelschen Isothermengleichung — in der nachstehenden Form aus:

$$\frac{\mathfrak{A}_{Log}}{a} = \frac{1}{z} \cdot \frac{1}{\delta v} \cdot e^{-\varepsilon_a k/T} = \frac{1}{z} \cdot (K_{Ads})^{-1} \quad [19]$$

(a = adsorbierte Menge, z = Zahl der Adsorptionsstellen, ε_L = Adsorptionsenergie, δv = Adsorptionsvolumen; es ist kaum nötig zu bemerken, daß der Ausdruck $1/\delta v \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k\,T}\right)$ das Reziproke derselben Gleichgewichtskonstanten K_{Ads} bedeutet, die auf der rechten Seite von Gl. [18] steht). Multipliziert man die Gl. [19] mit der Gesamtzahl (X) der in der Kristalloberfläche befindlichen Ba^{++}-Ionen, so erhält man folgendes Resultat:

$$\frac{\mathfrak{A}_{Log}}{z/X} = \frac{\mathfrak{A}_{Log}}{\mathfrak{A}_{Ads}} = \frac{1}{z/X} \cdot (K_{Ads})^{-1},$$

oder:

$$\mathfrak{A}_{Ads}/\mathfrak{A}_{Log} = z/X \cdot K_{Ads},$$

und mit Einsetzen dieses Wertes in Gl. [18] ergibt sich Gl. [20]:

$$\text{freie Energie der Adsorption} = R\,T \ln \frac{z}{X} \quad [20]$$

Die freie Energie der Auflösung hat — nach diesen Ausführungen — denselben Absolutwert, der auf der rechten Seite von Gl. [20] steht, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen, d. h.:

$$\text{freie Energie der Auflösung} \frac{2\,M\,\varsigma}{\mathrm{r} \cdot \varsigma} = -RT \ln \frac{z}{X} \quad [21]$$

Man gelangt also zu einer ähnlichen Gleichung wie der Thomsonschen Gleichung, aber statt der Löslichkeit enthält unsere Gl. [21] das Reziproke des „aktiven Bruchteils" der Kristalloberfläche.

Dieser ganze Gedankengang wird sich natürlich anders gestalten, wenn die Lösung z. B. stark übersättigt ist in bezug auf die Kristallsubstanz; dann muß tatsächlich die Löslichkeit in die Gleichungen eingehen, aber nicht mehr im Sinne des Prinzips der virtuellen Verschiebungen (weil eben das System stark vom Gleichgewicht entfernt ist). Auf diesen Fall soll hier nicht näher eingegangen werden.

Vergleicht man die Gl. [21] mit Gl. [15], so findet man den folgenden Ausdruck für die Oberflächenspannung des Bariumsulfates:

$$\sigma_{BaSO_4} \approx 2{,}5 \cdot 10^4 \cdot \frac{(RT)^2}{\varepsilon_L} \cdot \frac{\varsigma}{2\,M} \cdot \bar{x} - RT \cdot \frac{\varsigma}{2\,M} \cdot \left[\ln\left(\frac{z}{\bar{X}}\right)_\infty\right] \cdot r \quad [22]$$

Nach dieser Formel berechnet sich als die Oberflächenspannung des $BaSO_4$-Präparates D bei Zimmertemperatur der ungefähre Zahlenwert von ca. $2-3 \cdot 10^4$ dyn/cm. Es kann z. Zt. nicht beurteilt werden, ob dieser Wert wenigstens größenordnungsmäßig richtig ist oder nicht; wichtiger erscheint aber diejenige qualitative Aussage von Gl. [22], nach welcher der Zahlenwert der Oberflächenspannung eine Funktion der Teilchengröße sein muß, und zwar in dem Sinne, daß σ mit abnehmendem Teilchenradius abnimmt (weil ja $\ln \frac{z}{X}$ immer negativ ist).

Es dürfte nicht uninteressant sein, diese Folgerung der Theorie auch von dem Standpunkte der Gibbsschen Adsorptionsgleichung aus zu diskutieren. Ein Vergleich der Gibbsschen Formel mit der Langmuirschen zeigt nämlich sofort, daß die spezifische Adsorption (Γ) — die offenbar auch vom „aktiven Bruchteil" abhängt — eine bestimmte Funktion der Korngröße des Adsorbens sein muß. Da nun die auf der rechten Seite der Gibbsschen Gleichung stehende Konzentration unter Umständen praktisch nicht von der Korngröße abhängen kann (z. B. in der Nähe der Sättigung der Adsorbensoberfläche), so muß offenbar die Oberflächenspannung letzten Endes auch nach der Gibbsschen Theorie eine Funktion der Korngröße sein.

Leider kann in diesem Zusammenhang z. Zt. nichts Näheres gesagt werden. Es ist aber zu hoffen, daß es in der nahen Zukunft möglich sein wird, die Leistungsfähigkeit radioaktiver Meßmethoden auf dem Gebiete der Grenzflächenchemie dermaßen zu verfeinern, daß die prinzipielle

Stichhaltigkeit von Gl. [22] (oder einer ähnlichen, statistisch begründeten Gleichung) auf der festen Grundlage von exakten Messungen genau geprüft werden kann.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Geschwindigkeit der isothermen Umkristallisation kleiner Kriställchen erstmalig gemessen, und zwar am Beispiel des Bariumsulfates. Als Meßmethode diente ein neuartiges — vom Verfasser ausgearbeitetes — radioaktives Verfahren, das im wesentlichen darin besteht, daß man die Geschwindigkeit der, durch die Umkristallisation bedingten, Einlagerung von ThB in die $BaSO_4$-Oberfläche untersuchte.

Es wurde gezeigt, daß irgendwelche Unterschiede in der Löslichkeit von kleinen und großen Kristallteilchen als Ursache der Umkristallisation nicht in Frage kommen. Vielmehr zeigen Adsorptionsmessungen die Wirksamkeit desselben Faktors, der auch beim Kristallwachstum eine ausschlaggebende Rolle spielte, nämlich des „aktiven Bruchteils" der Oberfläche.

Kinetische Gleichungen betreffend den Zusammenhang zwischen „aktivem Bruchteil" und der Umkristallisationsgeschwindigkeit wurden hergeleitet und deren Gültigkeit experimentell bestätigt.

Die Verschiedenheit des „aktiven Bruchteils" je nach den Dimensionen der Kriställchen wurde theoretisch diskutiert mit Hilfe von Ansätzen, die sich auf die Annahme aperiodisch-anharmonischer Schwingungen der Adsorptiv-Ionen stützen. Die Konsequenzen einer so entwickelten „gaskinetischen Theorie unelastischer Stöße" stehen in gutem Einklang mit bisherigen Erfahrungen über Adsorption.

Die kinetischen Vorstellungen des Verfassers über Adsorption wurden mit Aussagen der Thomsonschen Theorie der Keimbildung verglichen. Es wurde gezeigt, daß zwischen den Konsequenzen beider Theorien ein Widerspruch besteht, indem der Verfasser sich nicht ganz mit den Thomsonschen Gedankengängen einverstanden erklären konnte. Dieser Widerspruch beschränkt sich aber auf den Fall unendlich geringer Übersättigungen (oder Untersättigungen).

Schließlich konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß es möglich sein wird — ausgehend von den kinetischen Vorstellungen des Verfassers —, eine statistische Theorie der Oberflächenspannung zu entwickeln.

Literatur

1) Imre, L., Ztschr. phys. Chemie (A) **171**, 418 (1936).
2) Imre, L., Trans. Faraday Soc. **33**, 577 (1937).
3) Imre, L., Kolloid-Z. **131**, 21 (1953).
4) Imre, L., Kolloid-Z. **99**, 147 (1942); **106**, 39 (1944).
5) Kolthoff, I. M. und Mc. Nevin, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 499 (1934).
6) Diese Löslichkeitsbestimmungen wurden von L. Vekkerdi und J. Fabri im Institut des Verfassers durchgeführt.
7) Haber, F., Ber. **6**, 1721 (1922).
8) Imre, L., Kolloid-Z. **131**, loc. cit.
9) Vgl. hierüber die nächstfolgende Arbeit des Verfassers in dieser Zeitschrift.
10) Imre, L., Trans. Far. Soc. **33**, 571 (1937); **35**, 751 (1939).
11) Vgl. L. Imre, Z. phys. Chem. (A) **177**, 414 (1936). Gl. [5].
11a) Vgl. den ähnlichen gedanklichen Inhalt von Gl. [3] in der ersten Arbeit dieser Serie, L. Imre, Kolloid-Z. **131**, 24 (1953).
12) Vgl. die Gl. [6b] in der ersten Arbeit dieser Serie, Kolloid-Z. **131**, 26 (1953).
13) Siehe z. B.: A. E. Alexander und P. Johnson, Coll. Sci. Vol. I, p. 36., Oxford 1949).
14) Siehe die Gl. [18] in der ersten Arbeit dieser Folge, Kolloid-Z. **131**, 33 (1953).
15) Siehe z. B.: L. Imre, Z. phys. Chem. (A) **171**, 255 (1934). Es wurde hier das geometrische Mittel der nach Gl. [7] und [8] berechneten Volumina genommen, weil dieser Mittelwert den wirklichen, hier behandelten Verhältnissen am nächsten kommt.
16) Siehe z. B.: L. Imre, Z. phys. Chem. (A) **171**, 252 (1934) (Tabelle 6). Als wahres Schwingungsvolumen wurde hier das geometrische Volumen des im Gitter befindlichen Ions genommen.

Über den Temperaturkoeffizienten der Viskosität von Flüssigkeiten

(I. Mitteilung)

Von E. Baum, (Oberwil-Zug, Schweiz)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. September 1953; neue Fassung am 5. Februar 1954)

Es liegt in der Literatur eine ganze Reihe von Versuchen vor, den Temperaturverlauf der Viskosität der Flüssigkeiten durch eine Gleichung zu beschreiben. Die von Meyer (1877), Graetz, Slotte (1895), Batschinski, Vogel und anderen aufgestellten Gleichungen stimmen für manche Stoffe recht gut, haben aber meist nur einen sehr engen Geltungsbereich. Bekannt war, daß die bei den meisten Flüssigkeiten stattfindende Bildung von Assoziaten der wahrscheinlichste Grund für das Versagen der aufgestellten Gleichungen ist. Würde sich die Teilnehmerzahl der Assoziate kontinuierlich mit steigender Temperatur ändern, so wäre dies noch kein Grund für die Unmöglichkeit, den Verlauf der Temperaturabhängigkeit durch eine einzige Gleichung darzustellen. Die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse machen es vielmehr sehr wahrscheinlich, daß für die Flüssigkeiten bevorzugte Temperaturgebiete existieren, in denen die Teilnehmerzahl der Assoziate jeweils konstant ist, und bei denen sich der Übergang in das anschließende Temperaturgebiet durch sprunghafte Änderung der

Partnerzahl der Assoziate vollzieht. Es ist dann verständlich, daß die Konstanten der Näherungsgleichungen nur für ein bestimmtes Temperaturgebiet eine gewisse Annäherung der berechneten Werte an die gemessenen Viskositätswerte erreichen lassen, während für das anschließende Temperaturgebiet andere Konstanten zu suchen wären, mit denen dann die ursprüngliche Gleichung mit ähnlicher Genauigkeit eine Annäherung an den tatsächlichen Verlauf der Viskositätswerte gestattet.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, einen für alle Flüssigkeiten geltenden Gleichungstyp für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu suchen und dabei Zusammenhänge mit Assoziatbildungen aufzudecken. Es soll ausdrücklich betont werden, daß es nicht das Ziel war, eine auf alle Fälle einfach gebaute Gleichung aufzustellen, sondern es sollte auch ein komplizierter Bau mit in Kauf genommen werden, so daß ein tieferes Eindringen in die tatsächlichen Vorgänge ermöglicht werden könnte. Es war auch nicht das Ziel, eine Gleichung zu formulieren auf Grund rein mathematischer Überlegungen, sondern es wurde von physikalisch begründeten Erwägungen ausgegangen.

Die einer Flüssigkeit zugeführte Wärme wird in Schwingungs-Energie der Ionen, Moleküle bzw. Assoziate umgewandelt. Mit steigender Temperatur ist die Schwingungs-Energie der Teilchen die Ursache für die Erhöhung des Dampfdruckes der Flüssigkeit. Bei der weiteren Betrachtung wird die Annahme zugrundegelegt, daß der für die Erhöhung des Dampfdruckes verantwortliche Mechanismus in irgend einer Weise auch bei der Änderung der Viskosität mit der Temperatur wirksam wird.

Der Verfasser ist sich bewußt, daß ein derartiger Gedankengang von vornherein mit Schwierigkeiten zu kämpfen hat, weil thermodynamische und kinetische Prinzipien miteinander verknüpft werden. Doch sei daran erinnert, daß Stern (1913) zeigte, daß es auch gelingt, die Dampfdruckgleichung allein mit kinetischen Überlegungen über den Verdampfungsvorgang abzuleiten.

In der Dampfdruckgleichung, sowohl in der exakten Form wie auch in der Nernstschen Näherungsform ist der Logarithmus des Dampfdruckes abhängig von Temperaturfunktionen. Ist die aufgestellte Forderung eines ähnlichen Mechanismus gültig, so müßte der Logarithmus des Dampfdruckes durch eine einfache Funktion mit dem Logarithmus der Viskosität verbunden sein. Der einfachste Weg besteht darin, für eine Flüssigkeit die Abhängigkeit der beiden Größen gegeneinander aufzutragen.

Beim Vorhandensein einer Symbasie müßte im einfachsten Falle die Abhängigkeit linear sein. In Abb. 1 sind derartige Auftragungen bei verschiedenen Flüssigkeiten vorgenommen worden.

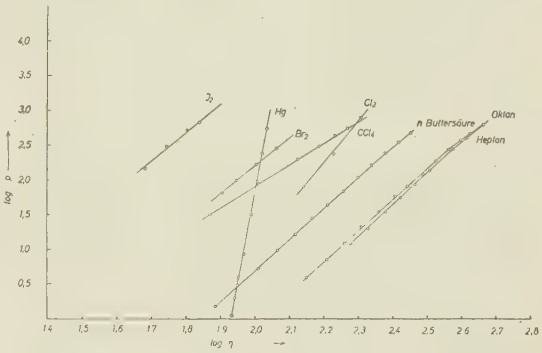


Abb. 1. Log. P gegen log. η als Funktion der Temperatur für verschiedene Flüssigkeiten

Wie sich aus der Abbildung erkennen läßt, ist der lineare Zusammenhang zwischen log p und log η so gut, daß nicht von einem rein zufälligen Zusammentreffen gesprochen werden kann. Die Prüfung der Genauigkeit der Linearität folgt weiter unten bei den Ergebnissen.

Geht man der Einfachheit halber von der Nernstschen Näherungsform für die Gleichung des Dampfdruckes aus, so gilt:

$$\log p = -\frac{a}{T} + b \cdot \log T - c \cdot T + d \qquad [1]$$

Aus Abb. 1 folgt:

$$\lg p = -m \cdot \log \eta - n. \qquad [2]$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung [1] und [2] ergibt sich

$$m \cdot \log \eta - n = \frac{a}{T} + b \cdot \log T - c \cdot T + d, \qquad [3]$$

daraus:

$$\log \eta = \frac{a}{m \cdot T} - \frac{b}{m} \cdot \log T + \frac{c}{m} \cdot T - \frac{d}{m} + \frac{n}{m} \qquad [4]$$

$$\log \eta = \frac{A}{T} - B \cdot \log T + C \cdot T - D. \qquad [5]$$

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität muß sich also durch eine Gleichung vom Typ [5] darstellen lassen.

Differenziert man Gleichung [2] nach T, so folgt:

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = -m \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT}, \qquad [6]$$

geht man mit diesem Wert in die Gleichung von Clausius-Clapeyron ein, so ist:

$$\lambda = - R \cdot T^2 \cdot m \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT} \qquad [7]$$

Eine Reihe von Flüssigkeiten wurde zur Prüfung der Linearität der Beziehung $\log p = f(\log \eta)$ herangezogen. Hierbei zeigt sich, daß die Abhängigkeit bei Brom, Chlor, Jod und Quecksilber bis zum Siedepunkt durch eine einzige Gerade darstellbar ist. Bei den anderen Flüssigkeiten kann nur für einen gewissen Temperaturbereich der lineare Zusammenhang jeweils festgestellt werden. Bei einer bestimmten Temperatur schließt sich an die Gerade eine Gerade mit einer anderen Steigung an. Die Knickpunkte sind scharf markiert. Derartige Knicke treten bei Methylalkohol und Äthylalkohol mehrfach auf. Wie sich aus den abgeleiteten Beziehungen ergibt, gilt für jedes Geradenstück eine Gleichung vom Typ [5], die sich voneinander nur durch die Konstanten unterscheiden.

Es ist also unmöglich, beim Vorliegen von Knicken in der Darstellung der Geraden, eine einzige Gleichung aufzustellen, die die Temperaturabhängigkeit der Viskosität für das Temperaturgebiet der flüssigen Phase beschreiben soll.

Um die Gleichung [5] zu berechnen, muß zuerst festgestellt werden, in welchem Temperaturgebiet Linearität zwischen den Logarithmen des Dampfdruckes und der Viskosität besteht. Sodann werden die beiden Konstanten m und n bestimmt. Liegt die Dampfdruckgleichung vor, so kann man in gezeigter Weise die Gleichung [5] gewinnen. Ohne Dampfdruckgleichung nimmt man die Ableitung aus den Werten empirisch vor.

Nachstehend folgen zuerst die Ergebnisse der Prüfung der Linearität.

Ergebnisse

Gleichungen von der Form $\log p = - m \log \eta - n$ für verschiedene Flüssigkeiten und angegebene Temperaturgebiete:

1. Benzol

$\log p = - 3{,}28845 \log \eta - 5{,}33309$ 30° C ... 80° C

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta \eta \cdot 10^{-5}$
30	0,00560	0,00561	+ 1
40	490	490	0
50	433	433	0
60	388	386	− 2
70	348]	349	+ 1
80	319	318	− 1

2. Octan

$\log p = - 4{,}42141 \log \eta - 8{,}90928$ 0° C ... 90° C

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta \eta \cdot 10^{-6}$
0	0,007060	0,007060	0
10	6159	6143	−16
20	5411	5399	−12
30	4828	4792	−36
40	4328	4290	−38
50	3907	3870	−37
60	3551	3516	−35
70	3241	3214	−27
80	2971	2955	−16
90	2730	2730	0

3. Tetrachlorkohlenstoff

$\log p = - 3{,}16125 \log \eta - 4{,}41577$ 15° C ... 90° C

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta \eta \cdot 10^{-5}$
15	0,01038	0,01038	0
20	969	963	− 6
30	843	834	− 9
40	739	733	− 6
50	651	649	− 2
60	585	580	− 5
70	524	524	0
80	468	477	+ 9
90	426	436	+10

4. n-Buttersäure

$\log p = - 4{,}52075 \log \eta - 8.34489$ 30° C ... 90° C

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta \eta \cdot 10^{-6}$
30	0,013037	0,013036	− 1
40	11183	11205	+22
50	9820	9749	−71
60	8607	8573	−34
70	7620	7603	−17
80	6791	6787	− 4
90	6096	6096	0

5. Pentan

$\log p = - 4{,}39133 \log \eta - 8{,}88434$ 0° C ... 30° C

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta \eta \cdot 10^{-6}$
0	0,002894	0,002894	0
10	2624	2624	0
20	2395	2396	+ 1
30	2200	2200	0

6. Hexan

$\log p = - 4{,}44053 \log \eta - 8{,}96490$ 10° C ... 60° C

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta \eta \cdot 10^{-6}$
10	0,003602	0,003602	0
20	3258	3243	−15
30	2963	2942	−21
40	2708	2675	−33
50	2483	2472	−11
60	2288	2289	+ 1

7. Heptan

$\log p = -4{,}71511 \cdot \log \eta - 9{,}68516$ 10° C ... 60° C

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta\,\eta \cdot 10^{-6}$
10	0,004653	0,004653	0
20	4163	4141	−22
30	3754	3727	−27
40	3410	3384	−26
50	3105	3092	−13
60	2841	2841	0

Hauptgleichung für Quecksilber

Das Temperaturgebiet zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt ist so groß, daß sich eine empirische Berechnung mit großer Genauigkeit durchführen läßt. Die Gleichung lautet:

$$\log\eta = \frac{193{,}688}{T} + 0{,}56242 \log T - 0{,}0001971 \cdot T - 3{,}79856$$

In der nachfolgenden Tabelle sind die beobachteten Werte den nach der angegebenen Formel berechneten gegenübergestellt.

t ° C	η beob.	η ber.	t ° C	η beob.	η ber.
− 20	0,01855	0,01855	+160	0,01112	0,01112
− 10	1764	1765	+170	1096	1096
0	1685	1686	+180	1080	1080
+ 10	1615	1617	+190	1066	1066
+ 20	1554	1555	+200	1052	1052
+ 30	1499	1500	+210	1039	1039
+ 40	1450	1451	+220	1027	1027
+ 50	1407	1407	+230	1016	1016
+ 60	1367	1367	+240	1005	1005
+ 70	1331	1331	+250	995	994
+ 80	1298	1298	+260	985	985
+ 90	1268	1268	+270	975	975
+100	1240	1240	+280	967	967
+110	1214	1214	+290	958	958
+120	1191	1191	+300	950	950
+130	1169	1168	+310	942	942
+140	1149	1148	+320	935	935
+150	1130	1130	+330	928	928
			+340	921	921

Hauptgleichung für Octan

$$\log\eta = \frac{1380}{T} + 13 \cdot 70023 \log T - 0{,}0095 \cdot T - 37 \cdot 98773$$

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta\,\eta \cdot 10^{-6}$
0	0,007060	0,007060	0
10	6159	6155	− 4
20	5419	5425	+ 6
30	4828	4828	0
40	4328	4330	+ 2
50	3907	3910	+ 3
60	3551	3551	0
70	3241	3241	0
80	2971	2969	− 2
90	2730	2730	0

Hauptgleichung für Heptan

$$\log\eta = \frac{364}{T} + 0{,}06557 \log T - 0{,}000520\,T - 3{,}63129$$

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta\,\eta \cdot 10^{-6}$
0	0,005236	0,005236	0
10	4653	4653	0
20	4163	4166	+ 3
30	3754	3754	0
40	3410	3403	− 7
50	3105	3102	− 3
60	2841	2841	0
70	2617	2614	− 3
80	2413	2415	+ 2
90	2239	2239	0

Hauptgleichung für Hexan

$$\log\eta = \frac{921{,}05}{T} + 9{,}58416 \log T - 0{,}007719\,T - 27{,}01103$$

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta\,\eta \cdot 10^{-6}$
0	0,004012	0,004012	0
10	3602	3603	+ 1
20	3258	3258	0
30	2963	2963	0
40	2708	2708	0
50	2483	2485	+ 2
60	2288	2288	0

Hauptgleichung für Methylalkohol

$$\log\eta = \frac{5157{,}89}{T} + 71{,}119 \log T - 0{,}051523\,T - 180{,}17224$$

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta\,\eta \cdot 10^{-6}$
	0,008166	0,008166	0
10	6901	6919	+18
20	5957	5957	0
30	5204	5197	− 7
40	4565	4565	0
50	4028	4033	+ 5
60	3571	3570	− 1

Hauptgleichung für n-Buttersäure

$$\log\eta = \frac{3440}{T} + 38{,}12412 \log T - 0{,}024089\,T - 100{,}54072$$

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta\,\eta \cdot 10^{-7}$
0	0,0022855	0,0022856	+ 1
10	18508	18554	+46
20	15402	15401	− 1
30	13036	13036	0
40	11205	11199	− 6
50	9749	9747	− 2
60	8573	8572	− 1
70	7603	7605	+ 2
80	6787	6789	+ 2
90	6096	6096	0

Hauptgleichung für Pech 0 —100° C

$$\log\eta = \frac{119853}{T} + 1271{,}9\log T - 0{,}64755\,T - 3348{,}65032$$

t ° C	η beob.	η ber.	$\Delta\,\eta$
9	$2{,}4\cdot10^{10}$	$1{,}6\cdot10^{10}$	$-0{,}8\cdot10^{10}$
19	$4{,}5\cdot10^{8}$	$2{,}6\cdot10^{8}$	$-1{,}9\cdot10^{8}$
32,6	$3{,}1\cdot10^{6}$	$3{,}1\cdot10^{6}$	0
50,1	$4{,}9\cdot10^{4}$	$4{,}8\cdot10^{4}$	$-0{,}1\cdot10^{4}$
86,2	$4{,}9\cdot10^{2}$	$3{,}5\cdot10^{2}$	$-1{,}4\cdot10^{2}$
99,9	$1{,}2\cdot10^{2}$	$1{,}3\cdot10^{2}$	$+0{,}1\cdot10^{2}$

Hauptgleichung für Glasschmelze (Na-Mg-Si)

Aus der direkten graphischen Darstellung $\log\eta = f(T)$ konnte erkannt werden, daß bei 850° C eine stärkere Krümmung der Kurve vorhanden ist. Es wurde deshalb für den Kurvenzug unterhalb und oberhalb 850° C jeweils eine Hauptgleichung aufgestellt.

Bis 850° C

$$\log\eta = \frac{172188}{T} + 734{,}28\log T - 0{,}1633\,T - 2204{,}79676$$

t ° C	$\log\eta$ beob.	$\log\eta$ ber.	$\Delta\log\eta$
500	12,444	12,452	+0,008
550	10,764	10,746	−0,018
600	9,398	9,407	+0,009
653	8,245	8,251	+0,006
690	7,566	7,565	−0,001
750	6,459	6,624	+0,165
806	5,673	5,664	−0,009

Bis 1398° C

$$\log\eta = \frac{2222}{T} - 34{,}961\log T + 0{,}0066\,T + 102{,}205$$

t ° C	$\log\eta$ beob.	$\log\eta$ ber.	$\Delta\log\eta$
885	4,645	4,655	+0,010
970	4,009	4,009	0
1090	3,245	3,245	0
1197	2,744	2,681	+0,063
1300	2,238	2,238	0
1398	1,886	1,884	−0,002

Berechnung der Verdampfungswärmen

Mit der abgeleiteten Formel [7]

$$\lambda = -\,RT^2\cdot m\cdot\frac{1}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}$$

wurden nachstehende Werte der Verdampfungswärmen errechnet. m ist der Richtungsfaktor der Geraden [2], $\frac{1}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT}$ wird durch Differentiation der Hauptgleichung [5] gewonnen. An einem Beispiel sei die Berechnung durchgeführt:

Für Quecksilber ist $m = 25{,}61458$.

Die Hauptgleichung nach T differenziert ergibt

$$\frac{1}{\eta}\cdot\frac{d\eta}{dT} = -\frac{193{,}688}{T^2\cdot 0{,}43429} + \frac{0{,}56242}{T} - \frac{0{,}0001971}{0{,}43429}$$

Setzt man $T = 629{,}86$ (Siedetemperatur), so ist schließlich

$$\lambda = 68{,}9\ \text{cal/g};\quad \lambda_{gemessen} = 68\ \text{cal/g}$$

Auf die gleiche Weise folgt für:

Brom $\lambda = 45{,}6$ cal/g $\lambda_{gemessen} = 47$ cal/g

Wasser $\lambda = 539{,}6$ cal/g $\lambda_{gemessen} = 536{,}2$ cal/g

Wie oben gezeigt wurde, treten bei allen Flüssigkeiten, außer Quecksilber, Chlor, Brom und Jod, in der Darstellung der Funktion $\log p = -\,m\log\eta - n$, Knickstellen auf. Bei einer bestimmten Temperatur ändert sich die Neigung der Geraden sprunghaft. Würde sich die Teilnehmerzahl der Assoziate mit der Temperatur kontinuierlich ändern, so ließe sich kein Grund erkennen, die Knickstellen der Geraden zu deuten. Wir können also nur annehmen, daß an den Knickstellen die Temperatur erreicht worden ist, bei der die Partnerzahl der Assoziate sprunghaft andere Werte annimmt. Nachstehende Berechnung erlaubt einen tieferen Einblick in diese Frage. Bei Octan und n-Buttersäure sind die Geradenstücke vor dem Knick so groß, daß sich die Hauptgleichungen genügend genau ableiten lassen. Es wird nun der Fall betrachtet, daß bis zum Siedepunkt keine Änderung der Neigung der Geraden auftreten soll.

Die Gleichung der Geraden für Octan lautet:

$$\log p = -\,4{,}42141\cdot\log\eta - 8{,}90928$$

Um $\log\eta$ am Siedepunkt zu erhalten, wird $p = 760$ mm gesetzt. Aus der Gleichung folgt dann:

$$\log\eta = -\,2{,}66659$$

Die Hauptgleichung für Octan lautet für das herausgegriffene Geradenstück:

$$\log\eta = \frac{1380}{T} + 13{,}70023\log T - 0{,}0095\,T - 37{,}98773$$

In diese Gleichung setzen wir das berechnete $\log\eta$ ein und erhalten so eine Bestimmungsgleichung für T. Diese Temperatur ist die formale Siedetemperatur der gedachten Flüssigkeit. Diese ergibt sich zu $t = 120{,}02$° C. Der wahre Siedepunkt von Octan liegt bei $t = 125{,}80$° C und ist um 5,78° C höher als der berechnete Siedepunkt. Wir fassen den höheren Siedepunkt von Octan als dadurch entstanden auf, daß in der gedachten Flüssigkeit eine Substanz gelöst wurde, die die betreffende Siedepunkterhöhung hervorruft. Zur Berechnung der Molzahl der gelösten Substanz be-

nötigen wir die ebullioskopische Konstante der fiktiven Flüssigkeit.

$$E_s = \frac{R \cdot T^2}{1000 \cdot \lambda}$$

T Siedetemperatur der Flüssigkeit
λ Verdampfungswärme am Siedepunkt.

Hierzu fehlt noch die Kenntnis der Verdampfungswärme λ, die wir aus der Gleichung [7] erhalten:

$$\lambda = - R T^2 \cdot m \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT}$$

m ist für Octan 4,42141.

$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT}$ folgt aus der Hauptgleichung durch Differentiation nach T. Zur Umwandlung der Briggschen Logarithmen in natürliche muß die Gleichung durch 0,43429 dividiert werden.

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} = - \frac{3177{,}6}{T^2} + \frac{13{,}70023}{T} - 0{,}02187$$

$T = 393{,}18°$ C

$$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} = - 0{,}00758$$

Also ist nach Einsetzen der berechneten Größen:

$$E_s = \frac{RT^2 \cdot m}{1000 \cdot RT^2 \cdot m \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT}}$$

$$E_s = \frac{114{,}144}{7{,}58 \cdot 4{,}42141} = 3{,}41° \text{ C}$$

1 Mol gelöster Substanz erhöht den Siedepunkt der gedachten Flüssigkeit um 3,41° C. Die berechnete Temperaturerhöhung ist $\Delta T = 5{,}78°$ C. Daraus ergibt sich die Molzahl der scheinbar gelösten Substanz zu *1,7* Mole.

Die gleiche Berechnung wurde für *n*-Buttersäure durchgeführt. Die Siedepunktserhöhung beträgt $\Delta T = 9{,}75°$ C.

Die Molzahl der scheinbar gelösten Substanz ist *4,2* Mole.

Die in beiden Beispielen berechneten Molzahlen bedeuten, daß bis zur Knickstelle die Mehrzahl der Assoziate eine bestimmte Partnerzahl hat, die dann in Assoziate mit kleinerer Partnerzahl sprunghaft übergehen. Infolgedessen wird die Teilchenzahl vergrößert und hat die Siedepunktserhöhung zur Folge. Vorerst kann nur ausgesagt werden, daß bei Buttersäure die Zahl neu entstandener Assoziate größer als bei Octan ist. Es muß demzufolge die Teilnehmerzahl der Assoziate vor der Knickstelle bei Buttersäure größer gewesen sein als bei Octan.

Auf Grund des Maxwellschen Verteilungsgesetzes, das bei Flüssigkeiten infolge der engen Kopplung der Teilchen ein ausgeprägteres und schärferes Maximum zeigt als bei Gasen, kommen je nach dem Temperaturzustand der Teilchen auch Assoziate mit verschiedenen Partnerzahlen vor. Der Hauptteil der Assoziate wird jedoch von solchen mit einer bestimmten Partnerzahl gestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Funktion $\log p = f(\log \eta)$ hat bei der Prüfung an vielen Flüssigkeiten, von denen nur eine kleine Anzahl in Abb. 1 dargestellt ist, stets den linearen Charakter erkennen lassen.

Eine Schwierigkeit bei der Berechnung der Hauptgleichung aus der Dampfdruckformel sei besonders hervorgehoben. Die Viskositätswerte und die Dampfdrucke, die Tabellenwerken entnommen wurden, sind jeweils von verschiedenen Autoren bestimmt worden. Es ist damit von vornherein ungewiß, in welchem Reinheitsgrad die untersuchten Flüssigkeiten vorlagen, bzw. mit welcher Genauigkeit die Werte ermittelt wurden. Bei Br_2 tritt dies augenfällig in Erscheinung. Legt man bei der Berechnung der Hauptgleichung die Werte des einen Verfassers zugrunde und vergleicht man die gemessenen Werte mit den berechneten, so herrscht gute Übereinstimmung. Die Werte des anderen Verfassers weichen von den berechneten Werten in ganz bestimmter Weise ab. Das ist aber nur dann der Fall, wenn sich die Ausgangsflüssigkeiten in ihrem Reinheitsgrad unterscheiden.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde die Darstellung $\log p = f(\log \eta)$ nur dazu benutzt, um zu entscheiden, für welches Temperaturgebiet eine Hauptgleichung Berechtigung hat. Die Gleichung wurde dann stets aus den gemessenen Viskositätswerten empirisch ermittelt.

Bei Quecksilber, Chlor, Brom und Jod gilt eine Hauptgleichung vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt. Bei allen anderen untersuchten Flüssigkeiten gilt eine Hauptgleichung nur für ein bestimmtes Temperaturgebiet. Bei dem dann anschließenden Temperaturbereich gilt eine Hauptgleichung mit anderen Konstanten, die sich von denen der Gleichung für das vorhergehende Intervall nur geringfügig unterscheiden. Zur Prüfung der Hauptgleichung wurden grundverschiedene Flüssigkeiten,

wie Hexan, Heptan, Octan, Buttersäure, Methylalkohol, Pech und Glasschmelzen, herangezogen. Die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Werten halten sich in so kleinen Grenzen, daß kein zufälliges Ergebnis vorliegen kann. Bei der Berechnung der Verdampfungswärmen ergibt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Werte.

Bei Wasser zeigt die Funktion $\log p = -m \log \eta - n$ mehrfach Knicke. Der Faktor m hat dann für jedes Geradenstück einen anderen Wert. Den richtigen Wert für die Verdampfungswärme erhält man nur mit dem m des letzten Geradenstückes vor dem Siedepunkt. Bei Quecksilber und Brom existiert nur jeweils eine einzige Gerade, die dann den richtigen Wert liefert.

Folgerungen

Die abgeleiteten Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß die Änderung der Partnerzahl der Assoziate mit der Temperatur in ganz bestimmter Weise erfolgt. Es treten n Teilchen zu einem definierten Schwarm zusammen. Sie führen Schwingungen mit einer bestimmten Frequenz aus. Durch Erhöhung der Temperatur werden die Amplituden der schwingenden Teilchen vergrößert, ohne daß sich die Teilchenzahl des Schwarmes ändert. Im Knickpunkt der Geradendarstellung ist die Schwingungsenergie des Schwarmes so groß geworden, daß eine solche Zahl von Teilchen aus dem Schwarm ausgestoßen wird, daß bei der dann folgenden höheren Temperatur der Schwarm mit einer kleineren Partnerzahl stabil bleibt. Die Maxwellsche Verteilung der Teilchen verläuft bei Flüssigkeiten so, daß die Mehrzahl der Teilchen Schwärme mit der gleichen Partnerzahl bildet.

Zusammenfassung

Es wurde eine Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität abgeleitet, die unter Abänderung der Konstanten für alle bisher untersuchten Flüssigkeiten Geltung hat. Für Quecksilber, Chlor, Brom und Jod existiert jeweils eine Gleichung vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt. Bei den anderen Flüssigkeiten gilt die Gleichung immer nur für einen bestimmten Temperaturbereich. Für das anschließende Temperaturgebiet unterscheidet sich die Gleichung von der vorhergehenden nur durch eine geringfügige Änderung der Konstanten.

Durch Ersetzung des Druckes in der Gleichung von Clausius-Clapeyron durch die Viskosität erhält man eine Beziehung zur Prüfung des Assoziationszustandes der Flüssigkeiten. Der Wert der Verdampfungswärmen folgt nur dann richtig aus der Gleichung, wenn die Konstante m dem Geradenstück der Darstellung

$$\log p = -m \log \eta - n$$

entnommen wird, das bis zum Siedepunkt geht.

Anschließend wird noch eine Berechnungsmethode angegeben, mit der es möglich ist, die durch Neuformierung der Assoziate bei einer bestimmten Temperatur gebildete Molzahl des Zuwachses der Assoziate abzuleiten.

Literatur

Landolt-Börnstein, Tabellen.

Bingham und Jackson, Bull. Bur. Strs. **14**, 75 (1918).

Handbook of Chemistry and Physics.

Aus dem Kolloid-Laboratorium der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka, Japan

Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Emulsionspolymerisation von Vinylazetat II

Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf Kolloide

Von Naoyasu Sata und Yukio Harisaki

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 2. März 1954)

Einleitung

In den vorhergehenden Versuchen (1) haben wir festgestellt, daß der Ultraschall (abgekürzt US) einen merklichen Einfluß auf die Emulsionspolymerisation von Vinylazetat (abgekürzt VAC) ausübt, u. a. auch auf Polymerisationsgrad und Ausbeute.

Und unerwarteter Weise hatte sich ergeben, daß die emulgierende Wirkung des US dabei nicht die wesentliche Rolle spielt. Nach unserer Ansicht hängt der Effekt vielmehr damit zusammen, daß die Löslichkeit des VAC-Monomeren in Wasser (ca. 3 % bei 25° C) viel höher als vom Styrol (0,01 %) und außerdem stark temperaturabhängig ist. Und es ist ja bekannt, daß der US eine große thermische Wirkung (2) hervorruft, die sicher eine merkbare Löslichkeitsbeeinflussung verursachen kann.

Die folgenden Versuche wurden also mit besonderer Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf die US-Emulsionspolymerisation ausgeführt.

Einfluß verschiedener Ausgangstemperatur

Wie bekannt, ist der Beginn der Emulsionspolymerisation gekennzeichnet durch das Eintreten opaleszierender bis weißer Trübung des Systems. Die Zeitdauer bis dahin wird Induktionsperiode genannt. Die Induktionsperiode ist stark abhängig von der Temperatur, sowie von der Art des Rührens. (Intermittierendes Handschütteln, mechanisches Rühren, US-Rühren usw.). Wir haben zuerst den Einfluß verschiedener Ausgangstemperaturen untersucht.

Die Systeme wurden in einem Wasserbad 50°, 60° und 70° C vorgewärmt und dann mit US beschallt.

Um die Bedingungen möglichst einfach zu gestalten, wurde ohne Emulgator (Seife) gearbeitet. Der Katalysator ist wasserlösliches Ammoniumpersulfat $[(NH_4)_2S_2O_8]$.

Das Probesystem hatte folgende Zusammensetzung:

wäßrige Phase: 10 ccm Wasser + 1 ccm 1%ige Katalysatorlösung;

nichtwäßrige Phase: 1 ccm VAC (frisch destilliert).

Es wurde zuerst die wäßrige Phase im Wasserbade auf der betreffenden Temperatur (50°, 60°, 70° C) 10 Minuten erwärmt, dann 1 ccm separat erwärmtes Monomeres hinzugefügt und beschallt. Nach Ablauf der Induktionsperiode wird das System bläulich opaleszierend bis undurchsichtig milchtrübe. Die Beschallungsdauer haben wir zu 3, 5, 10, 15 und 20 Minuten gewählt. Um den Temperatureinfluß auszugleichen, wurde jede Probe nach der Beschallung gemäß obengenannter Beschallungsdauer je 17, 15, 10, 5 und 0 Minuten wieder im Wasserbade gehalten und anschließend analysiert.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und den Abb. 1—6 zusammengestellt.

Dadurch wurde bestätigt, daß die US-Beschallung im Vergleich mit mechanischem Rühren viel größere Effekte auf den Polymerisationsgrad sowie die Ausbeute zeigt. Diese Effekte erreichten zwar nach 10—15 Minuten Beschallung schon die Maximalwerte. Die Induktionsperiode wird, wie erwartet, mit zunehmender Reaktionstemperatur (Vorwärmungstemperatur) stark verkürzt. Es ist zu beachten, daß bei einem mechanischen Rühren die Polymerisationsgrad- sowie Ausbeutekurven schon gleich nach der Induktionsperiode die Sättigungswerte erreichen, obwohl sie viel niedriger sind als im US-beschallten Fall. Dieses Verhalten könnte man schon als einen Beweis dafür nehmen, daß die Wirkung des US für die Emulsionspolymerisation (Polymerisationsgrad und Ausbeute) hinsichtlich ihrer mechanischen emulgierenden Wirkung nicht viel zu bedeuten hat.

Über US-Zersetzung des Katalysators

Nach obenstehenden Versuchen ist es klar, daß die eigentliche Wirkung des US und sein Temperatureinfluß für die Emulsionspolymerisation überlagert sind. Bei US-Emulsionspolymerisation muß man

Tabelle 1

Vorwärmung (10 Min.)	Induktions-Periode (Min.)	US-Beschallung (Min.)	Temperatur nach Beschallung	Nachwärmung (Min.)	Polymerisationsgrad (P)	Ausbeute (Prozent)
50° C	8,1	3	52° C	17	7,030	29
		5	55° C	15	7,670	28
		10	57° C	10	11,480	47
		15	72° C	5	10,840	89
		20	74° C	0	10,050	88
60° C	5,2	3	56° C	17	8,360	35
		5	57° C	15	8,850	39
		10	70° C	10	10,520	84
		15	72° C	5	9,530	89
		20	76° C	0	8,470	91
70° C	2,75	3	56° C	17	8,060	46
		5	59° C	15	8,360	57
		10	73° C	10	9,180	87
		15	73° C	5	9,530	92
		20	73° C	0	9,730	90

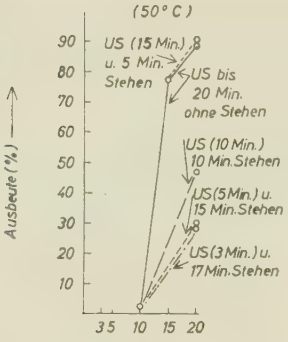

(50° C)
Ausbeute (%)
US (15 Min.) u. 5 Min. Stehen
US bis 20 Min. ohne Stehen
US (10 Min.) 10 Min. Stehen
US (5 Min.) u. 15 Min. Stehen
US (3 Min.) u. 17 Min. Stehen

Abb. 1

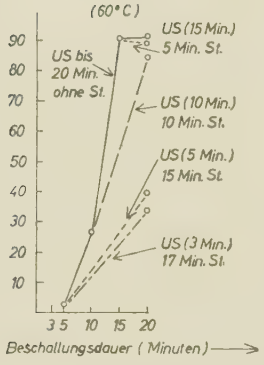


Abb. 2

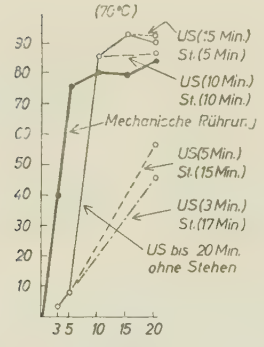


Abb. 3

[Abb. 1—3. Ausbeutekurven]

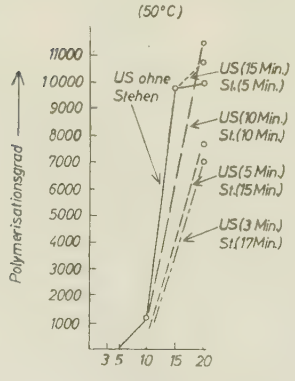


Abb. 4

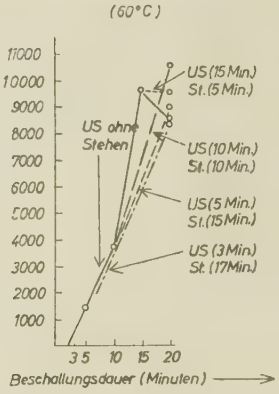


Abb. 5

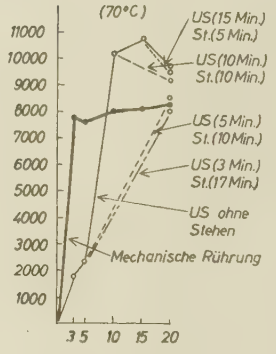


Abb. 6

Abb. 4—6. Polymerisationsgradkurven

außerdem an eine Zersetzung des Katalysators denken.

Die einfache thermische Zersetzung des Ammoniumpersulfats in Wasser wurde schon gemessen, und zwar beträgt sie etwa 5 % bei 70° C in einer Stunde (3). Wir haben die US-Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Abb. 7 stellt die Ergebnisse dar.

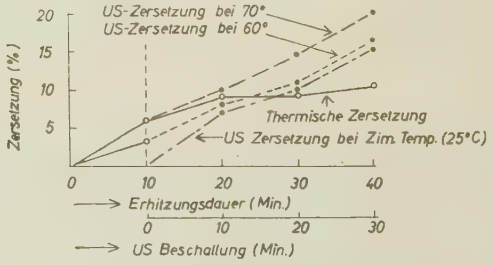


Abb. 7. US-Zersetzung des Ammoniumpersulfates

Tatsächlich überschreitet die rein thermische Zersetzung bei 70° C nicht 10 %, während die US-Zersetzung bis 20 % nach 30 Minuten bei 70° C erreicht.

Diskussion

Vergleicht man die Polymerisationsgradkurven (Abb. 1—3) und Ausbeutekurven (Abb. 4—6), so ergibt sich, daß die US-Beschallung hinsichtlich des Polymerisationsgrades stärker wirkt als hinsichtlich der Ausbeute. Der Polymerisationsgrad erreicht schon durch 3-Minuten-Beschallung sein Maximum, so daß man zwischen den Polymerisationsgraden bei 3-Minuten-Beschallung und 15- oder 20-Minuten-Beschallung keine großen Unterschiede findet. Dagegen sind bei der Ausbeute sehr große Unterschiede zu erkennen.

Trotz Fehlens von Versuchen für einen endgültigen Beweis können wir vorläufig Folgendes bemerken:

a) Polymerisations- und Ausbeute-Beeinflussung: Die Polymerisationsgrad- und Ausbeutekurven verlaufen S-förmig und sind einander ähnlich. Der Polymerisationsverlauf besagt, daß die Polymerisationsgrad- oder Ausbeuteerhöhung nach der Induktionsperiode in verhältnismäßig kurzer Zeit schnell die Sättigung erreicht.

Der hohe Polymerisationsgrad wird gewöhnlich damit erklärt, daß wenige aktive Radikale und längere Reaktionsdauer vorliegen, vorausgesetzt, daß die Reaktion mit demselben Ausgangsmaterial (Monomerenmenge) ausgeführt wurde. In unserem Falle möchten wir sagen, daß die anfangs ausgeschiedene, verhältnismäßig geringe Anzahl aktiver Radikale durch US-Anregung, da sich weitere aktive Radikale bilden können, sofort zur Polymerisation kommen, so daß ein hoher Polymerisationsgrad entsteht. Andererseits wird auch gesagt, daß der hohe Polymerisationsgrad mit höherer Reaktionstemperatur zustande kommt (4). In unserem Falle ist der Temperatureffekt hauptsächlich an der Verkürzung der Induktionsperiode merkbar, welche sich durch Parallelverschiebung der Kurven (Abb.1 bis 7) mit steigender Vorwärmungstemperatur nach links erkennen läßt.

Da bei US-Wärmewirkung in Flüssigkeiten die Natur der Grenzfläche, die Viskosität, die Wärmekapazität usw. des Systems einschließlich des Reaktionsgefäßes viel Einfluß haben, können wir noch nicht sicher darauf schließen. Außerdem darf man in diesem Falle nicht vergessen, daß die Reaktionswärme sicher eine wichtige Rolle dabei zu spielen hat. Daß der Polymerisationsgrad sowie die Ausbeute dazu neigen, nach Erreichung des maximalen Wertes wieder abzunehmen, könnte man auf Depolymerisation durch US (5) und Hydrolyse des Polymerisats durch Schwefelsäure, welche aus der Katalysatorzersetzung entsteht, zurückführen. Trotz der hohen Polymerisationsgrad- und Ausbeutewerte nach verhältnismäßig kurzer Beschallung bei niedrigen Temperaturen muß doch US-spezifische Wirkung angenommen werden. Für eine genaue Erklärung reichen die Experimente noch nicht aus. Aber man kann voraussagen, daß die Wirkung hauptsächlich mit der US-Aktivierung der Katalysatormoleküle und mit Erhöhung der Löslichkeit oder der Lösungsgeschwindigkeit der Monomeren-Moleküle durch US zu tun hat.

Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Vinylmonomers ist nicht sehr groß*).

b) Temperaturabhängigkeit: Der Temperatureinfluß ist besonders deutlich an der Verkürzung der Induktionsperiode merkbar. Für Versuche bei gleicher Temperatur ist jedoch die Induktionsperiode viel kürzer bei mechanischem Rühren als für US-Beschallung. Trotzdem liegen Polymerisationsgrad und Ausbeute bei US-Emulsionspolymerisation viel höher als bei gewöhnlicher Emulsionspolymerisation mit mechanischem Rühren. Auch hieraus ist eine spezifische Wirkung des US zu erkennen.

c) Katalysatorzersetzung: Die Zersetzung des Katalysators durch US überwiegt wesentlich die einfache thermische Zersetzung bei gleicher Temperatur (siehe Abb. 7). Die Zersetzung verläuft folgendermaßen:

$$2\,(NH_4)_2\,S_2O_8 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,(NH_4)_2\,SO_4 + 2\,H_2SO_4 + O_2$$
$$8\,(NH_4)_2\,S_2O_8 + 2\,H_2O \rightarrow 7\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + O_2$$

Hierbei sind besonders nicht die Verminderung der Katalysatorkonzentration durch Zersetzung, sondern die Wirkungen der Zersetzungsprodukte, vor allem die der Schwefelsäure auf das Polymerisat zu beachten. Bekanntlich hydrolysiert die Schwefelsäure das ausgeschiedene Polymerisat und entwickelt daraus Polyvinylalkohol. Da der Polyvinylalkohol, im Gegensatz zur PVAC, wasserlöslich ist und hochviskose, hydrophile, kolloide Lösung ergibt, ist es dabei sehr wohl möglich, daß eine mannigfaltige kolloidchemische Wir-

*) Nach unserem halbquantitativen Versuch beträgt der Temperaturkoeffizient etwa 0,05%.

kung verursacht wird. So könnte man z.B. die Tatsache, daß die Polymerisationsprodukte der Emulsionspolymerisation von VAC eine sehr stabile Emulsion ergibt, obwohl kein Emulgator Verwendung fand, ohne weiteres durch Schutzwirkung dieses Vinylalkohols erklären.

d) Löslichkeitsbeinflussung: Wenn man auf die bekannte Theorie (6), daß die Initiierung der Polymerisation in wäßriger Schicht beginnt, in der der Katalysator vorliegt, zurückgeht, so sollte das Lösungsvermögen des Monomeren eine wichtige Rolle spielen. Gerade die US-Beschallung übt bekanntlich auf die Lösungserscheinung großen Einfluß aus. So ist es sehr wohl möglich, daß der US-Effekt auf die Emulsionspolymerisation auf Löslichkeits- oder Lösungsbeschleunigung zurückzuführen ist. Unsere vorläufigen Versuche zeigen tatsächlich, daß die US-Beschallung einem etwa 10° C höheren Temperatureffekt auf die Löslichkeit des Vinylmonomeren entspricht. Da aber weder die Löslichkeitserhöhung durch US, noch der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Vinylmonomeren so groß ist, spielt vermutlich nur eine Beschleunigung der Lösungsgeschwindigkeit durch US dabei die Hauptrolle.

Zusammenfassung

1. Der US-Einfluß auf Emulsionspolymerisation von VAC bei Vorwärmung des Systems auf 50°, 60° und 70° C wurde gemessen.

2. Die Induktionsperiode erweist sich als verkürzt mit zunehmenden Vorwärmungstemperaturen.

3. Polymerisationsgrad und Ausbeute erreichen mit zunehmenden Vorwärmungstemperaturen schneller den Optimalwert, aber die absoluten Werte werden nicht wesentlich beeinflußt.

4. Die Zersetzung des Katalysators durch US-Beschallung wurde um etwa 10% höher gefunden als die einfache Wärmezersetzung bei 70° C.

5. Da der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Vinylmonomers nicht so groß zu sein scheint, wurde konstatiert, daß der US-Einfluß in diesem Fall weniger mit Löslichkeitserhöhung, als mit Beschleunigung der Lösung zusammenhängt.

Literatur

1) Sata, N. und Y. Harisaki, Kolloid-Z. **124**, 36 (1951).

2) Bergmann, L., Der Ultraschall (Zürich 1949), S. 644.

3) Okamura, S., Die Emulsionspolymerisation und ihre Anwendung (Japanisch, Kyoto 1949), S. 21.

4) Smith, W. S., J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3695 (1948).

5) Loc. cit., Bergmann, Der Ultraschall, S. 574; G. Schmid und E. Beuttenmüller, Z. Elektrochem. **50**, 209 (1944).

6) Harkins, W. D., J. Polym. Sci. **5**, 217 (1950).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Chemical Examiner's Research Laboratory Agra, India

Two-dimensional Horizontal Migration Paper Chromatography

(a new technique)

By Swarup Narain Tewari

With 2 figures

(Eingegangen am 27. Januar 1954)

Several workers (1, 2, 3, 4, 5, & 6) have devised methods for the separation and identification of amino acids and sugars from their mixtures by paper chromatography. Due to the difficulty experienced in the separations of substances having close Rf-values Giri and Rao (7) suggested the employment of either the multiple development technique of Jeans and coworkers (8) or of larger size filter paper discs. The modified method of Proom and Woiwood (9) by Rao (10) gave satisfactory results when employed in the separation of amino acids. For the analysis of inorganic mixtures a two-dimensional horizontal-migration technique has been devised. The separated cations appeared as clear spots instead of in the form of thin bands as obtained by other methods. Here the substance, as a spot placed near one corner of the circular sheet, is separated first in one direction, and then after drying, at right angles; the object of this being to bring about more effective development of certain components lying too closely together in the first direction. To see the efficiency of the method, the chromatograms were run with this modification and compared with those obtained by the usual methods.

Whatman No. 1 filter paper circular sheets of 20 cm diameter were used and the temperature was maintained at 20° C ± 1° C. Two slits were made at righ angles near a corner of a circular sheet to act as feeds for the solvent and the drop of the substance to be chromato-

graphed was spotted in the corner, between the two slits. After the development, the sheet was dried and turned at right angles for the development by the solvent. Then (after drying), the filter paper sheet was sprayed with a suitable reagent to identify the substances chromatographed. The time required to develop a chromatogram was about $3^1/_2$ hours.

Chromatograms of a mixture of Copper, Bismuth, Cadmium and Mercury (Rf values .30, .55, .63, and .84 respectively) in n-butanol saturated with 3 n-HCl mixture and of Nickel, Cobalt and Copper (Rf values .25, .45, and .75 respectively) in acetone-hydrochloric acid-water mixture were run and are shown in figures (1) and (2) respectively. The well separated cations appeared to have travelled in a line equidistant from the two developing edges.

Further work is in progress which will reveal the merits of this technique in chromatographic analysis.

Thanks are due to Dr. N. Ghatak D. Sc. Chemical Examiner to the U. P. Government for kindly providing the facilities for work and helpful advice.

References

1) Redfield, R. R., Biochim. et Biophys. Acta., **10**, 344 (1953).
2) Rutter, L., Analyst. **75**, 37 (1950).
3) Pillai, V. K., J. Sci. Indus. Res. (India) **12B**, L 81 (1953).
4) Rachinskii, W. and coworkers, Biokhimiya. **17**, 551 (1952).
5) Bersin, Th. and Müller, A., Helv. Chim. Acta. **35**, 475 (1952).

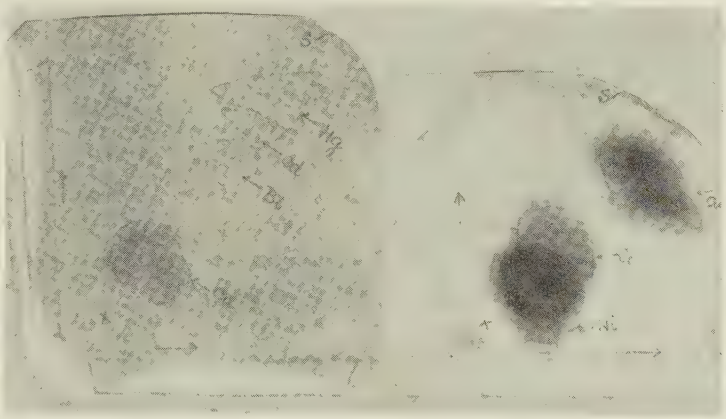


Fig. 1. n-butanol satd. with Hcl, s = solvent front, x = original spol
Fig. 2. Acelone-Hcl-water, s = solvent front, x = original spol

The results so far obtained by using this technique to the separation of inorganic substances, show without any doubt that it is most suitable to the separation, identification and even quantitative estimation of the substances as compared with other methods. Good results have also been obtained in the separation of mixtures of sugars having close Rf values in butanol-acetic acid solvent at 20° C. Rf values for many inorganic substances were found to be identical with those obtained by other conventional methods.

6) Novellie, L., Nature. **166**, 745 (1950).
7) Giri, K. V. and N. A. N. Rao, J. Ind. Inst. Sci. **34**, 95 (1952).
8) Jeans, A. and coworkers, Anal. Chem. **23**, 415, (1951).
9) Proom, H. and A. J. Woiwood, J. Gen. Microbiol. **5**, 681 (1951).
10) Rao, V. K. M., Experientia., **9**, 151 (1953).
11) Pollard, F. H. and coworkers, Disc. Faraday Soc. **N 07**, 183 (1949); J. Chem. Soc. **466**, 470 (1951).

Referate

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Heyn, A. N. J.-Clemson, Südkarolina, **Die Bestimmung der Mikrokristallit-Größe bei Reyon (Kunstseide) durch Kleinwinkel-Röntgenstrahl-Technik.** (Text. Res. J. **23**, 782, 1953). ($5^1/_2$ S.)

Wenn hochorientierte künstliche Zellulosefasern wie Fortisan vor der Untersuchung nach der Kleinwinkel-Röntgenstrahlmethode in Wasser gequollen werden, so zeigt das Diagramm, welches die Intensität der Streuung in Abhängigkeit vom Winkel darstellt, in allen untersuchten Fällen (Fortisan, Fiber G, Cordura und Supercordura) eine höhere Durchschnittsintensität, und es treten in einzelnen Fällen auch Intensitätsmaxima auf, die im ungequollenen Zustand nicht vorhanden sind; so bei Fortisan und Fiber G. Nur im stark gequollenen Zustand ist der Abstand der Kristallite voneinander so groß, daß diese sich bei der Messung gegenseitig nicht stören. Unter Benutzung einer von Guinier (Ann. de Physique **12**, 16, 1939) beschriebenen vereinfachten mathematischen Behandlung werden die Kristallitdurchmesser (als Durchmesser unendlich langer zylinderförmiger Stäbchen betrachtet) aus den Meßergebnissen berechnet und gefunden: für Fortisan 45,9 Å, für Fiber G 40,6 Å, für Cordura 43,5 Å und Super Cordura 36,6 Å. Sippel (Freiburg/Br.)

Catsiff, E. T., Alfiey jr. und M. T. O. 'Shaughuessy-Brooklyn, N. Y., **Verallgemeinerte Kriechkurven (Längungskurven) für Nylon.** (Text. Res. J. **23**, 808, 1953). ($12^1/_2$ S.)

Es wurde die Längung von Fasern in Abhängigkeit von Spannung, Zeit und Feuchtigkeit sowie das entsprechende Verhalten nach Entlastung untersucht. In Übereinstimmung mit Leaderman ist oberhalb einer Spannung von 1 g/denier der Anteil der Längung, der erst allmählich sich einstellt (delayed portion of creep elongation) unabhängig von der Spannung. Bei geringerer Feuchtigkeit ist das Nachhinken bei niedrigen Spannungen ausgeprägter. Beim Auftragen der Längung gegen den Logarithmus der Dauer erhält man S-förmige Kurven. Der Wendepunkt dieser Kurven ergibt eine charakteristische Verzögerungszeit, die mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalt während der vorangegangenen Konditionierung und der Dauer bzw. Vollständigkeit der Konditionierung abnimmt.

Sippel (Freiburg/Br.)

Hollies, N. R. S., H. Bogaty, J. C. Hintermaier und M. Marries-Washington, D. C. und Philadelphia, Pa., **Die Natur der Gewebe-Oberfläche: Ihre Ermittlung durch eine Methode zur Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit.** (Text. Res. J. **23**, 763, 1953). ($6^1/_2$ S.)

Die Oberflächenbeschaffenheit von Geweben wird zu definieren versucht durch die Abkühlungsgeschwindigkeit bzw. durch die spezifische Wärmeleitfähigkeit. Es scheint ein Zusammenhang mit dem sog. „Griff" der Gewebe zu bestehen sowie mit der Anzahl und Länge der aus der Oberfläche abstehenden Fasern.

Sippel (Freiburg/Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Kriszat, G.-Stockholm, **Die Wirkung von Perjodat auf den Zustand Plasmamembran des Seeigeleis.** (Expt. Cell. Res. **5**, 420, 1953). (7 S.)

Zentrifugenmikroskopisch wird bei konstanter Zentrifugalkraft die Streckung verschieden behandelter *Psammechinus*-Eier gemessen; der Einfluß des Mittels und von Fucoidin (aus *Fucus vesiculosus* gewonnen) auf die Rigidität der Eirinde wird mit entsprechenden Zustandsänderungen der Plasmamembran gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Wintergerst, S.-München, **Die Polarisationsoptik im Dienste der Untersuchung von Kunstharzteilen.** (Kunststoffe **43**, 415, 1953). ($2^3/_4$ S.)

Polarisationsoptische Untersuchungen von Kunstharzkörpern lassen Schlüsse auf den inneren Aufbau des makromolekularen Stoffes (optische Anisotropie der einzelnen Bauelemente, Orientierung von stäbchen- oder plättchenförmigen Teilchen) und auf die während der Fabrikation verursachten Spannungen zu. Eine derartige Prüfung stellt ein wertvolles Hilfsmittel für die Überwachung der Fertigung dar. Als Beispiele werden Spritzgußteile (mit Molekülausrichtung), Hohlkörper und Folien (Blasen und Recken) behandelt. An Nahtstellen von Spritzkörpern müssen z. B. die Orientierungen möglichst allmählich ineinander übergehen. Plötzlicher Farb- oder Helligkeitswechsel zeigt eine schlechte Naht an. Bei gleichmäßiger Reckung kann man auch etwa die gleiche Doppelbrechung erwarten (Folien zur Erzeugung von bestimmten Phasenverschiebungen im polarisierten Licht). Andererseits machen sich Ungleichmäßigkeiten bei der Fabrikation unmittelbar bemerkbar.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Gottschewski, G. H. M., **Ueber die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Leitz-Phasenkontrasteinrichtung mit Kondensor nach Heine.** (Z. wiss. Mikroskopie **61**, 185, 1953). ($15^1/_2$ S.)

Die Leitz-Phasenkontrasteinrichtung, mit der H. Gärtner in Gemeinschaft mit dem Institut für Film und Bild (Göttingen) einen Film „Zellteilung in Gewebekulturen (Hühnerherzfibroblasten)" aufnahm, wird in ihren Einzelheiten und in verschiedenen charakteristischen Anwendungsbeispielen besprochen. Sie bietet in ihrer Zusammenstellung dem Biologen und Mediziner manche neue Untersuchungsmöglichkeit. Besonders bemerkenswert ist, daß nach einer einmaligen Zentrierung Hellfeld, Phasenkontrast und Dunkelfeld für alle Objektive bequem und sicher einzustellen sind und daß man durch gut reproduzierbare Zwischeneinstellungen die Strukturen recht plastisch beobachten kann. Über die Verwendung der Phasenkontrastmikroskopie in der Kombination der Leitz-Pv-Einrichtung mit der Polarisationseinrichtung soll demnächst berichtet werden.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Duhm, B. und R. Gönnert-Elberfeld, **Ueber eine Methode zum Vergleich desselben Objektes im Licht- und Elektronenmikroskop.** (Z. wiss. Mikroskopie **61**, 259, 1953). (11 S.)

Während dieser Vergleich bei der Anwendung des Abdruckverfahrens auf die Untersuchung von Oberflächenstrukturen verhältnismäßig einfach ist, bereitet er beim Studium histologischer Schnitte im allgemeinen Schwierigkeiten, die sich aber auf einem von den Verff. angegebenen Wege beseitigen lassen: Durch Benutzung von Großlochblenden (Platinblenden mit einem Lochdurchmesser von 0,4 mm) wird der beobachtbare Ausschnitt vergrößert, durch Färbung des Präparates für die lichtmikroskopischen und Entfärbung für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und durch geschickte Überführung von dem Objektträger auf die Platinblende wird der Vergleich eines Gewebeschnittes an derselben Stelle ermöglicht.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Berichtigung

Über die Temperaturerhöhung in der Fließzone während der Kaltverstreckung (Anwendung von Leuchtstoffen zur Temperaturmessung)

Von Peter Brauer (Mosbach) und F. Horst Müller (Marburg)

(Kolloid-Z. **135**, 65—67, 1954, Nr. 2)

Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit muß lauten:

Aus der Energiebilanz der Kaltverstreckung folgte, daß während der Verstreckung in der Nähe der Fließzone Erweichungstemperaturen des Materials erreicht werden müssen. Mit Thermoelementen ließ sich nur eine geringfügige Erhöhung der Temperatur nachweisen.

Dagegen erlaubt die Methode der Temperaturmessung mittels Leuchtstoffen, deren Lumineszenzfähigkeit mit der Temperatur variiert, die erhebliche Temperaturerhöhung in der Fließzone während der Kaltverstreckung nachzuweisen. Phosphore, die statt Intensitätsänderung Farbwechsel mit der Temperatur zeigen, lassen die Erscheinung unmittelbar einem größeren Kreis demonstrieren.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 134 und 135 (1953/54)

O. = Originalarbeit, **Dk.** = Diskussionsbemerkung, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W. T. S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**134** oder **135**) an, die zweite die Seitenzahl

Alexander, P., Wolle, Waschechtheit v. Färbungen d. chem. Modifiz. R. **135**, 61
— und C. M. Meek, Ultraschallwellen, zum Färben. **R. 135**, 122
Alfiey jr. s. E. T. Catsiff
Amborski, L. E. und D. W. Flierl, Filme aus Polyestern, aus Glykol u. Terephthalsäure. **R. 135**, 121

Ballos, C. I. s. W. A. Helbig
Bancher, E., Paeonia-Blüte, zellphysiol. Verhalt. **R. 135**, 62
Barrer, R. M. und D. W. Brook, Sorption organischer Moleküle an Chabazit. **R. 135**, 117
— und A. B. Robins, Sorption von Mischungen. binär. Gasgem. u. Zeolith. **R. 135**, 117
Barshad, I., Röntgenanalyse von Bodenkolloiden. Ton-Salz-Pasten. **T. 135**, 51
Batzer, H., Gerbstoffteilchen, Gestalt in wässr. Lösung. **R. 135**, 64
Bayer, O. u. a. s. E. Müller
Baum, E., Viskosität von Flüssigkeiten, Temperaturkoeffizient. **O. 135**, 176
Becker, **Dk. 134**, 88
Belmas, R., Latex, Füllstoffe im thermosiblen —. **R. 135**, 119
Benzel, W. u. a. s. M. v. Stackelberg
Beutelspacher, H. s. K.-H. Maier, Fermente, Biologie u. Wirkg. **B. 135**, 116
Bode, H. und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. **B. 135**, 57
Bogaty, H. s. N. R. S. Hollies
Böhringer, H., Perlonseide, Verstreckung u. physikal. Eigensch. **R. 135**, 121
Boivinet, P. u. a. s. E. Calvet
Boulton, J., Textilfärbung, Einheitstheorie. **R. 135**, 123
Bradley, W. F., Chloritisches Material in Sedim., Röntgenstr.-Streuung. **T. 135**, 51
Brady, A. P., A. G. Brown und H. Huff, Kaliumsilikatlösungen, Polymerisation. **R. 135**, 117
Brauer, P., **Dk. 134**, 18, 88, 204, 206
— und F. H. Müller, Kaltverstreckung, Temperaturüberhöhung in Fließzone. **O. 135**, 65
— — Berichtigung: **135**, 188
Brindley, G. W., Serpentin, (Orthoantigorit), Röntg.-Unters. **T. 135**, 51
— und F. H. Gillery, Chlorit u. Kaolin, gemischt. Schichten. **T. 135**, 51
Brindley, G. W. und F. W. Harrison, Chloritoid, Silikatschichtengitter. **T. 135**, 52
Broens, O., **Dk. 134**, 62
Brook, D. W. s. R. M. Barrer
Brot, C., M. Magat und L. Reinisch, Dielektrische Dispersion im Dezimeter- und Zentimetergebiet. **O. 134**, 101
Brown, A. G. u. a. s. A. P. Brady
Büessem, W. R. und B. Nagy, Ton, Mechanismus d. Deformation. **T. 135**, 52
Butler, J. A. V. und F. R. S. Randall, Biophysik u. biologische Chemie. **B. 135**, 57
Byrne, P. J. S., Montmorillonit, Komplexe mit organ. Stoffen. **T. 135**, 52

Calvet, E., P. Boivinet und M. Noel, Tonerdegele. **R. 135**, 118
Capps, W., Glas, Viskosität. **R. 135**, 124
Carol, D. s. J. C. Hathaway
Casari, K., Plasmolytikumwechsel-Effekt. **R. 135**, 62
Casimir, H. B. G., **Dk. 134**, 15, 37, 38, 45, 46, 89, 99, 100, 101, 202, 216
Catsiff, E. T., Alfiey, jr. und M. T. O. 'Shaghuessy, Nylon, verallgemeinerte Kriechkurven. **R. 135**, 187
Combet, S. s. J. Salvinien
Cox, jr., J. E. s. A. Frederickson
Chu, T. Y., D. T. Davidson und J. B. Sheeler, Tonfraktionen aus Böden, mathemat. Analyse. **T. 135**, 52

Dannies, J. H., Zellstoff-Wasser, Zustandsdiagramm. **R. 135**, 60
Daruwalla, E. H. und H. A. Turner, Nylon. Überg. v. dispers. u. wasserlösl. Farbstoffen. **R. 135**, 123
Davidson, D. T. u. a. s. T. Y. Chu
Deisler, jr., P. E. und R. H. Wilhelm, Diffusionsvorgänge in porös. Festkörperschichten. **R. 135**, 58
Dieckman, S. F., J. G. Jarrell und R. S. Voris, Carboxymethylzellulose, Form freier Säure. **R. 135**, 118
Diels, O., Organische Chemie, Einführung. **B. 135**, 57
Drisch, N. und L. Soep, Verbesserung. d. Struktur. **R. 135**, 120

Duhm, B. und R. Gönnert, Objekt im Licht- und Elektronenmikroskop, Methode zum Vergleich. **R. 135,** 188

Elckhaut, R. G., Quarternäre Ammoniumverbindungen, in Bier. **R. 135,** 63
Eichborn, J. L. v., Räuch- und Nebelsäulen, Sinkgeschwindigkt. d. oberen Grenze. **W. K. 135,** 49
Eigen, M., **Dk. 134,** 30, 130, 131, 133
Evva, F., Silberchloridhydrosole, Schutzkolloidhülle. **O. 135,** 136
Eyring, H. u. a. s. E. L. Nimer

Feldtkeller, R., Ferromagnetische Relaxationsvorgänge. **O. 134,** 39, **Dk. 134,** 19, 20, 38, 44, 46, 63, 88
Flierl, D. W. s. L. E. Amborski
Flügge, S., **Dk. 134,** 15, 17, 18
Frederickson, A. und J. E. Cox, jr., Silikate, hydrothermale Zersetzg. **T. 135,** 52
Fretwurst, F. und K. Maennchen, Photometrische Methoden, in mediz. Chemie. **B. 135,** 58
Freymann, M. u. R., **Dk. 134,** 129
Fong, W. und H. P. Lundgren, Textilien, Reinigen. **R. 135,** 123
Föppl, L., Spannungsoptik, Fortschritte. **R. 135,** 124

Gann, P. W. s. G. E. Ham
Garland, C. W. u. a. s. G. C. Pimentel
Gevers, J. R. M., **Dk. 134,** 90
Ghosh, S. s. S. R. Gupta
Giambiagi, N. s. M. Tschapek
Gibbs, P. E. u. a. s. B. L. Scallet
Gillery, F. H. s. G. W. Brindley
Gillissen, G., Fällungsmetachromasie. **R. 135,** 62
Glueckauf, E., Adsorption, monomolekulare, von zwei Kompon. **R. 135,** 117
Gönnert, R. s. B. Duhm
Gordon, M. und I. A. Macnab, Polystyrol, thermische Ausdehnung mit Diffusionsgradientenmeth. **R. 135,** 58
Götte, E., Waschvermögen v. Textilhilfsmitteln, Fremdstoffe auf Text. **R. 135,** 122
Gottschewski, G. H. M., Leitz-Phasenkontrasteinrichtung mit Kondensor, Anwendungsmöglichkeiten. **R. 135,** 188
Graham, E. R., Verwitterung, Beziehg. zur Bindungsenergie. **T. 135,** 53
Gralén, N., B. Olofsson und J. Lindberg, Fasern, Reibung Faser an Faser. **R. 135,** 61
Greulich, E., Stahl, Zwischenstufenumwandlung. **W. K. 135,** 48
Gross, B., Relaxationsspektren (Rheolog. Verteilungsfunktionen). **O. 134,** 65, **Dk. 134,** 20, 62, 75, 76, 87, 89, 92, 93, 195, 197, 202, 204
Gupta, S. R. und S. Ghosh, Eisenoxydhydrat, gelb u. braun. **O. 135,** 43
Guthrie, D. J. u. a. s. W. A. Reeves

Hahn, W., Kieselsäureester, aus Siliciumtetrachlorid u. Cyanhydrinen. **R. 135,** 59
— Kieselsäureester, spirozyklische, aus Siliciumtetrachlorid u. Alkoholen. **R. 135,** 59
— s. H. Staudinger
Ham, G. E. und P. W. Gann, Kopolymere aus Acrylnitril u. Vinylchloracetat mit Aminen. **R. 135,** 120
Hammerle, W. G., und D. J. Montgomery, Nylonfasern, mechan. Verhalt. im gedreht. Zustd. **R. 135,** 61
Handa, B. K. s. D. Narayanamurti
Harisaki, Y. s. N. Sata
Harrison, F. W. s. G. W. Brindley
Hartmann, M., Biologie, allgemeine. **B. 135,** 116
Hathaway, J. C. und D. Caroll, Tonmineralien u. Ionen-Austausch-Kapaz. **T. 135,** 53
Hauser, E. A., Montmorillonit, Kolloidchemie. **T. 135,** 53
— Tone und Tonmineralien. **T. 135,** 51
Helbig, W. A. und C. I. Ballos, Aktivkohle, Verwendg. in Brauerei. **R. 135,** 64
Helmke, J.-G., Membranfilter, elektronenmikr. Unters. nach Filtrationen. **O. 135,** 106
— Membranfilter, neue Erkenntnisse üb. Aufbau. **O. 135,** 29
— Membranfilter, unregelm. Strukt. im Feinbau. **O. 135,** 101
Henninger, P., **Dk. 134,** 46, 63, 87, 89, 91, 130 145, 147, 213
Herdan, G. und M. L. Smith, Statistik kleiner Teilchen. **B. 135,** 115
Heyer, W., Bier, koll. Stabilisierung u. deren Bestimmung. **R. 135,** 62
Heyn, A. N. J., Reyon, Bestimmg. d. Mikrokristallit-Größe. **R. 135,** 187
Heywang, W., **Dk. 134,** 16, 89, 91, 101
Hintermaier, J. C. s. N. R. S. Hollies
Hollies, N. R. S., H. Bogaty, J. C. Hintermaier und M. Marries, Gewebe-Oberfläche, Bestimmg. d. Abkühlungsgeschwindigkeit. **R. 135,** 188
Hückel, E., **Dk. 134,** 15, 128, 130, 132, 133, 195
Huff, H. u. a. s. A. G. Brady

Imre, L. und J. Nagy, Reaktionskinetik, Umkristallisation in heterodispersen Systemen. **O. 135,** 161

Jackson, D. L. C., Wolle, Veredlg. durch synthet. Polyamide. **R. 135,** 121
Jarrell, J. G. u. a. s. S. F. Dieckmann
Jellinek, M. H., Glasfasern, Vinyl-Silikonharz-Verbindungen. **R. 135,** 120
Jenckel, E., Plastisch-elastisches Verhalten, Verwendung v. Modellen. **O. 134,** 47, **Dk. 134,** 19, 20, 30, 31, 32, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 76, 90, 144, 146, 186, 196, 202, 203, 204, 213
— s. F. Sonntag
Jura, G. u. a. s. G. C. Pimentel

Kahle, H., Gasgemische, revers. Adsorpt. zur Zerlegung. **R. 135,** 59
Kaila, E. u. a. s. H. Sihtola
Kane, E. D., Mikrofiltration durch Wollfilter. **R. 135,** 64
Kast, W. **Dk. 134,** 187
Kegel, G., Elektro-mechanische Analogien. **O. 135,** 125
Kern, W. und H. Quast, Polymerisation unges. Verbindgen., Auslösg. durch Wasserstoff. **R. 135,** 60
— und M. Rugenstein, Polystyrole, Molekulargew. u. Viskositätszahl. **R. 135,** 60
— und W. Thoma, Makromolekeln einheitlicher Größe. **R. 135,** 60
King, M. E. u. a. s. R. C. Mielenz
Kleber, W., Biere, koll. u. biol. Stabilit. filtrierter. **R. 135,** 63
Kling, W. u. a. s. M. v. Stackelberg
Kneser, H. O., Relaxation, mechanische einfacher Systeme. **O. 134,** 20, **Dk. 134,** 30, 31, 32, 38, 59, 99, 194, 201
Köppen, R., Adsorptions-Analyse für Carotine in Blattgrün-Farbstoffen. **O. 135,** 150
Kolbach, P. und H. Schilfarth, Schaummessung, Methodik. **R. 135,** 63
Koppelmann, J., **Dk. 134,** 93, 100, 101, 202
Kornetzki, M., **Dk. 134,** 31, 44, 46, 92, 99
Kramer, J., Oberflächenunters. mit Geiger-Spitzenzähler b. Zerkleinvorg. **R. 135,** 116
Kriszat, G., Plamamembran des Seeigeleis, Wirkung von Perjodat. **R. 135,** 188
Krüger, H., Relaxationszeiten bei Kernresonanzmessungen. **O. 134,** 93, **Dk. 134,** 99, 100
Kubát, J., Relaxationsprozesse, statistische Behandlung. **O. 134,** 197, **Dk. 134,** 203, 204, 205, 206
Kuchinke, E. s. W. Specht
Küchler, L., **Dk. 134,** 144, 187
Kubelka, P., Aktivkohle, Adsorption u. Kapillarkondensation. **O. 135,** 96
Kuhn, R., Biochemie. **B. 135,** 57

Landt, E., Oberflächengröße feiner Pulver, Bestimg. **O. 135,** 91
Lasater, J. A. u. a. s. E. L. Nimer
Laukien, G., **Dk. 134,** 18, 99, 101
Lautsch, W., R. Wiechert und H. Lehmann, Cyclodextrine, Tosyl- u. Mesyl-Derivate. **O. 135,** 134
Lehmann, H. u. a. s. W. Lautsch
Lindberg, J. u. a. s. N. Gralén
Lips, H. J., Jodzahl, Bestimg. mit Pyridinsulfatdibromid. **R. 135,** 117
Ludwig, H. s. H. Bode
Lüers, H. Melanoidine. **R. 135,** 63
Lunbeck, R. J., **Dk. 134,** 131
Lundgren, H. P. s. W. Fong

Macnab, I. A. s. M. Gordon
Magat, M. **Dk. T. 134,** 17, 18, 31, 46, 88, 89, 128, 130, 131, 132, 133, 144, 147, 148, 213, 214, 215
— u. a. s. C. Brot
Maennchen, K. s. F. Fretwurst
Maier, K.-H. und H. Beutelspacher, Membranfilter, zur Kenntnis d. Hohlraumsysteme. **O. 135,** 10
van der Marel, L. C., Paramagnetische Relaxation. **O. 134,** 32, **Dk. 134,** 37, 38
Marries, M. s. N. R. S. Hollies
Marshall, C., Tonmineralien, multifunktionelle Ionisation. **T. 135,** 53
McConnell, D., Wolchonskoit, amerik. Vorkommen. **T. 135,** 56
McMillan, jr., O. J. u. a. s. W. A. Reeves
Meek, G. A. s. P. Alexander
Meerwein, H. u. a. s. E. Müller
Mehra, V. u. a. s. A. M. Srivastava
Meixner, J., Relaxationserscheinungen, thermodynam. Theorie u. ihr. Zusammenhg. m. Nachwirkungstheorie. **O. 134,** 3, **Dk. 134,** 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 31, 32, 37, 38, 44, 60, 61, 75, 76, 194, 195, 196, 197, 205, 206, 215
Mielenz, R. C., N. C. Schieltz und M. E. King, Ton u. tonähnl. Mineral., thermograv. Anal. **T. 135,** 54
Morgan, P. W., Filmbildende Polymere, Struktur u. Wasserdampfdurchlässigkt. **R. 135,** 121
Montgomery, D. J. s. W. G. Hammerle
Müller, E., Faserstoffe, chem. Vorg. bei Bildg. synthet. Fas. **R. 135,** 61
— O. Bayer, H. Meerwein u. K. Ziegler, Organische Chemie, analytische Methoden. **B. 135,** 57
Müller, F. H., Platzwechsel u. Relaxation. **O. 134,** 207, **Dk. 134,** 213, 214, 215
— Spektrale Analyse (Temperatur- u. Frequenzdispersionen, Superposition). **O. 134,** 77, **Dk. 134,** 75, 76, 88, 89, 90, 92, 93, 100, 101, 130, 131, 132, 147, 148, 185, 194, 196, 203, 205, 206
— **Dk. 134,** 17, 19, 31, 32, 38, 45, 46, 61, 63, 64
— s. P. Brauer
Münster, A., **Dk. 134,** 147, 148, 204, 205, 206, 213
Murray, H. H., Tonmineralien, Genese in pennsylv. Schiefertonen. **T. 135,** 54

Nagy, B. s. W. R. Buessem
Nagy, J. s. L. Imre
Naidus, H., Emulsionspolymere für Farben. **R. 135,** 64
Narayanamurti, D. und B. K. Handa, Rheologie der Klebstoffe. **O. 135,** 140
Nehls, J. W. s. G. K. Schweitzer
Nelson, B. W. und R. Roy, Polymorphe 7 A- und 14 A-Strukturen. **T. 135,** 54
Neurath, H. und K. Bailey, Proteine. **B. 135,** 115
Nimer, E. L., J. A. Lasater und H. Eyring, Baumwollfasern. Einfl. v. Alkalihydroxyd auf gespannte Fasern. **R. 135,** 121
Noel, M. u. a. s. E. Calvet

Oberst, H., **Dk. 134,** 88, 89, 90, 93
Olofsson, B. u. a. s. N. Gralén
van Olphen, H., Bentonit, Kräfte zw. Schichtebenen. **T. 135,** 54

Ormsby, W. C. und L. B. Sand, Schichten u. Basenaustausch, gemischt. **T. 135,** 55
— s. L. B. Sand
Osthaus, B. B., Nontronit u. Montmorillonit. **T. 135,** 55

Pawlowski, J., **Dk. 134,** 63, 64, 203, 204, 206, 214
Pfeiffer, H. H., Silber-Dichroismus, an Amyloidkomplexen. **R. 135,** 119
Pfisterer, H., Keramische Werkstoffe, elektronenmikr. Gefügeanalyse. **R. 135,** 123
Pimentel, G. C., C. W. Garland und G. Jura, Wasser, schweres; infrarote Spektra auf Silikagel adsorb. **R. 135,** 59
Powers, M. C., Ton-Diagenese. **T. 135,** 55
Prakash, S. u. a. s. A. M. Srivastava
Prigge, R., Paul-Ehrlich-Institut, Arbeiten. **B. 135,** 58

Quast, H. s. W. Kern

Randall, F. R. S. s. J. A. V. Butler
Reeves, W. A. und J. D. Guthrie, Baumwolle, Animalisierung. **R. 135,** 120
— O. J. McMillan jr. und D. J. Guthrie, Baumwolle, animalisierte. **R. 135,** 121
Reinisch, L., **Dk. 134,** 101
— u. a. s. C. Brot
Rice, F. O. und C. Sparrow, Schwefel, Purpurschwefel, neue allotr. Form. **R. 135,** 59
Robins, A. B. s. R. M. Barrer
Roy, R. s. B. W. Nelson
Rugenstein, M. s. W. Kern

Sack, R. A. **Dk. T. 134,** 16, 17, 75, 76, 92, 93, 128, 132, 196, 203
Salvinien, J. und S. Combet, Silberselenit-Dispersionen, durch Gelatine geschützt. **R. 135,** 60
Sand, L. B. und W. C. Ormsby, Halloysit-Kaolinit-Tone, qual. Anal. **T. 135,** 56
— s. W. C. Ormsby
van Santen, J. H., **Dk. 134,** 91, 206, 213, 214
Sata, N. und Y. Harisaki, Emulsionspolymerisation Vinylazetat II, Wirkung v. Ultraschallwellen. **O. 135,** 182
Scallet, B. L., J. J. Stansbrey, F. W. Small und P. E. Gibbs, Bierproteine, Isolierung, Trennung u. Eigensch. **R. 135,** 63
Schieltz, N. C. u. a. s. R. C. Mielenz
Schilfarth, H. s. P. Kolbach
Schmieder, K. und K. Wolf, Relaxationserscheinungen, mechan. an Hochpolymeren. **O. 134,** 149
Schreuer, E., Rückprallversuch, Stoffbeanspruchg. u. innere Dämpfg. **O. 135,** 107
Schwarzl, F., **Dk. 134,** 20, 147, 195, 196, 197, 201, 202, 203, 204, 205
Schweitzer, G. K. und J. W. Nehls, Radiokolloide Eigenschaft. v. Silber 111. **R. 135,** 118
Scott, R. L., Zellulose, Fraktionierung. **R. 135,** 118
'Shanghuessy, M. T. O. s. E. T. Catsiff
Sheeler, J. B. u. a. s. T. Y. Chu
Sihtola, H., E. Kaila und N. Virkola, Hochpolymere, Fraktionierg. durch Temperaturerniedrigung d. Lösg. **R. 135,** 60
Silbereisen, K., Bier, Bestimg. d. Eiweißstabilität. **R. 135,** 63
Small, F. W. u. a. s. B. L. Scallet
Smith, M. L. s. G. Herdan
Soep, L. s. N. Drisch
Sonntag, F. und E. Jenckel, Kettenmolekeln, mech. Abbau bei Zusammenstoß suspend. Festkörper. **O. 135,** 1, 81
Souzo Santos, P., A. Vallejo-Freire und H. L. Souzo Santos. Berichtig.: **135,** 56
Sparrow, C. s. F. O. Rice
Srivastava, A. M., Eisensilikatgele, Ultraschallunters. d. elast. Konst. **R. 135,** 118
— S. Prakash und V. Mehra, Ultraschalluntersuchg. v. Thoriumphosphat-Gallerten. **R. 135,** 118
Stackelberg, M. v., W. Kling, W. Benzel und F. Wilke, Textilfasern, elektrokinet. Potentiale. **O. 135,** 67
Stansbrey, J. J. u. a. s. B. L. Scallet
Staudinger, H. u. W. Hahn, Kieselsäureester, polymere. **R. 135,** 59
Staverman, A. J., Mechanische Spektren, Zerlegung u. thermodynam. Deutung. **O. 134,** 189, **Dk. 134,** 18, 59, 60, 61, 62, 64, 89, 145, 194, 195, 196 206
Stoff, F., Wuchtförderer u. Wuchtsiebe. **R. 135,** 64
Stuart, H. A., **Dk. 134,** 60, 143, 146, 147, 148, 149, 187
Susich, G., Textilfasern, mechan. Konditionierg. **R. 135,** 61

Tamm, K., **Dk. 134,** 30, 31
Tewari, S. N., Analyse anorganischer Verbindungen durch Papier-Chromatographie. **O. 135,** 159
— Paper-Chromatography. **W. K. 135,** 186
Thirion, P., Latex, Koagulierung durch Zinksulfat. **R. 135,** 119
Thomas, H. C., Ionenaustausch an Montmorillonit, Thermodynamik. **T. 135,** 55
Thomas, J. C., Zellulose, rasche Acetylierung imprägnierter —. **R. 135,** 119
Thomas, W. s. W. Kern
Tschapek, M. und N. Giambiagi, Liesegangsche Ringe, Bildg. durch Azotobakter. **W. K. 135,** 47
Turner, H. A. s. E. H. Daruwalla

Ulmann, M., Kartoffelstärke, chromatogr. Unters. zur Säurehydrolyse. **R. 135,** 119

Virkola, N. u. a. s. H. Sihtola
Vogt, E., **Dk. 134,** 19
Volger, J., **Dk. 134,** 37, 87, 145
Voris, R. S. u. a. s. S. F. Dieckman

de Waele, A. und G. L. Lewis, Berichtigung: **135,** 124
Waeser, B., Absorptionsvorgänge b. Gaswaschg. u. Destill. **P. B. 135,** 108
Walcher, W., **Dk. 134,** 1
West, W. J., Tonteilchen in wässr. Suspens., Größenbest. d. Röntgenstr. **R. 135,** 124
Weyl, W. A., Oberflächenstruktur des Wassers. **R. 135,** 117
Weymann, H., **Dk. 134,** 215
Wiechert, R. u. a. s. W. Lautsch
Wilhelm, R. H. s. P. E. Deisler, jr.
Wilke, F. u. a. s. M. v. Stackelberg
Wintergerst, S., Kunstharzteile, Polarisationsoptik i. Dienste d. Unterschg. v. **R. 135,** 188
Wolf, K., **Dk. 134,** 88, 92, 145, 147, 185, 187, 188, 189
— s. K. Schmieder
Woodruff, C. M., Kieselsäure, lösliche in Wasserstoff-Beidellit. **T. 135,** 56
Würstlin, F., Dielektrische Dispersion an Hochmolekularen. **O. 134,** 135, **DK. 134,** 143, 144, 145, 146

Ziegler, K. u. a. s. E. Müller

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 134 und 135 (1953/54)

O. = Originalarbeit, **W. K.** = Wissenschaftl. Kurzberichte, **W. T. S.** = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, **P. B.** = Patentberichte, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (**134** oder **135**) an, die zweite die Seitenzahl

Absorptionsvorgänge bei Gaswaschg. u. Destillat., Waeser. **P. B. 135,** 108
Adsorption u. Kapillarkondensation an Aktivkohle, Kubelka. **O. 135,** 96
— monomolekulare, von zwei Komponenten, Glueckauf. **R. 135,** 117
Adsorptionsanalyse für Carotine in Blattgrün-Farbstoffen, Köppen. **O. 135,** 150
Aktivkohle, Adsorption u. Kapillarkondensation, Kubelka. **O. 135,** 96
— Verwendung in Brauerei, Helbig und Ballos. **R. 135,** 64
Aluminiumhydroxyd, Alterung, elektronenmikroskop. Untersuchg., Souzo Santos, Vallejo-Freire u. a. Berichtigung: **135,** 56
Analyse anorganischer Verbindg. durch Papier-Chromatographie, Tewari. **O. 135,** 159

Basenaustausch, bei Untersuchg. gemischter Schichten, Ormsby u. Sand. **T. 135,** 55
Baumwolle, animalisierte, Reeves, McMillan u. a. **R. 135,** 121
— Animalisierung, Reeves und Guthrie. **R. 135,** 120
Baumwollfasern, Einfluß v. Alkalhydroxyd auf gespannte Fasern, Nimer, Lasater u. a. **R. 135,** 121
Bentonit, Kräfte zw. Schichtebenen, van Olphen. **T. 135,** 54
Bier, Bestimmung der Eiweiß-Stabilität, Silbereisen. **R. 135,** 63
— Bitterstoffbestimmung, Specht u. Kuchinke. **R. 135,** 63
— koll. Stabilisierung u. deren Bestimmg., Heyer **R. 135,** 62
Bier, Schaummessung Kolbach u. Schilfarth. **R. 135,** 63
Biere, koll. u. biol. Stabilität filtriert, Kleber. **R. 135,** 63
Bierproteine, Isolierung, Trennung u. Eigensch., Scallet, Stansbrey u. a. **R. 135,** 63
Biochemie, Kuhn. **B. 135,** 57
Biologie, allgemeine, Hartmann. **B. 135,** 116
Biophysik u. biologische Chemie, Butler und Randall. **B. 135,** 57
Bodenkolloide, Röntg.-Anal. mit Ton-Salz-Pasten, Barshad. **T. 135,** 51

Carboxymethylzellulose, Form freier Säure, Diekman, Jarrell u. a. **R. 135,** 118
Carotine in Blattgrün-Farbstoffen; Adsorptions-Analyse, Köppen. **O. 135,** 150
Chemisches Praktikum für Mediziner, Bode u. Ludwig. **B. 135,** 57
Chloristisches Material in Sedimenten, Bradley. **T. 135,** 51
Chlorit u. Kaolin, gemischte Schichten, Brindley u. Gillery. **T. 135,** 51
Chloritoid, Silikatschichtengitter, Brindley u Harrison. **T. 135,** 52
Cyclodextrine, Tosyl- und Mesyl-Derivate, Lautsch, Wiechert u. a. **O. 135,** 134

Dextrin, Derivate der Cyclodextrine, Lautsch, Wiechert u. a. **O. 135,** 134
Dielektrische Dispersion im Dezimeter- und Zentimetergebiet, Brot, Magat u. Reinisch. **O. 134,** 101
— — an Hochmolekularen, Würstlin. **O. 134,** 135

Diffusionsvorgänge in porösen Festkörperschichten, Deisler und Wilhelm. R. 135, 58

Eisensilikatgele, Ultraschalluntersuchg. d. elastischen Konstanten, Srivastava. R. 135, 118
Eisenoxydhydrat, gelb u. braun, Gupta und Ghosh. O. 135, 43
Elektro-mechanische Analogien, Kegel. O. 135, 125
Emulsionspolymere für Farben, Naidus. R. 135, 64
Emulsionspolymerisation Vinylazetat II, Wirkung von Ultraschallwellen, Sata und Harisaki. O. 135, 182

Fällungsmetachromasie, Gillissen. R. 135, 62
Fasern, Reibung Faser an Faser, Gralén, Olofsson u. a. R. 135, 61
Faserstoffe, chem. Vorgänge bei Bildung synt.—, Müller. R. 135, 61
Fermente, Biologie u. Wirkg. B. 135, 116
Ferromagnet. Relaxationsvorgänge, Feldtkeller. O. 134, 39
Filmbildende Polymere, Struktur u. Wasserdampfdurchlässigkt., Morgan. R. 135, 121
Filme aus Polyestern aus Glykol u. Terephthalsäure, physik. Eigenschaften, Amborski u. Flierl R. 135, 121
Frequenzdispersionen spektrale Analyse. Müller. O. 134, 77

Gasgemische, „reversible" Adsorption zur Zerlegung, Kahle. R. 135, 59
Gewebe-Oberfläche, Ermittlung durch eine Methode zur Bestimmg. d. Abkühlungsgeschw., Hollies, Bogaty u. a. R. 135, 183
Gerbstoffteilchen, Gestalt in wäßriger Lösung, Batzer. R. 135, 64
Glas, Viskosität, Capps. R. 135, 124
Glasfasern, Vinyl-Silikonharz-Verbindg. Jellinek. R. 135, 120

Halloysit-Kaolinit-Tone. qual. Analyse, Sand und Ormsby. T. 135, 56
Hochmolekulare, dielektrische Dispersion. Würstlin. O. 134, 135
Hochpolymere, Fraktionierung durch Temperaturerniedrigung. der Lösg., Sihtola, Kaila u. a. R. 135, 60
— mechan. Relaxationserscheinungen, Schmieder u. Wolf. O. 134, 149

Ionenaustausch an Montmorillonit. Thermodynamik, Thomas. T. 135, 55

Jodzahl, Bestimmung mit Pyridinsulfatdibromid. Lips. R. 135, 117

Kaliumsilikatlösungen, Polymerisation, Brady, Brown u. a. R. 135, 117
Kaltverstreckung, Temperaturüberhöhung in Fließzone, Brauer u. Müller. O. 135, 65; Berichtigung: 135, 188
Kaolin u. Chlorit, gemischte Schichten. Brindley u. Gillery. T. 135, 51
Kartoffelstärke, chromatogr. Untersuchg. zur Säurehydrolyse, Ulmann. R. 135, 119
Keramische Werkstoffe, elektronenmikroskop. Gefügeanalyse, Pfisterer. R. 135, 123
Kernresonanzmessungen u. Relexationszeiten, Krüger. O. 134, 93
Kettenmolekeln, mechan. Abbau bei Zusammenstoß suspend. Festkörper, Sonntag u. Jenckel. O. 135, 1, 81
Kieselsäure, lösl. in Wasserstoff-Beidellit, Wodruff. T. 135, 56
Kieselsäureester, polymere, Staudinger und Hahn. R. 135, 59
— aus Siliciumtetrachlorid u. Cyanhydrinen, Hahn. R. 135, 59
— spirocyklische, aus Siliciumtetrachlorid u. Alkoholen, Hahn. R. 135, 59
Klebstoffe, Rheologie, Narayanamurti und Handa. O. 135, 140
Kopolymere aus Acrylnitril u. Vinylchloracetat mit Aminen, Ham u. Gann. R. 135, 120
Kunstharzteile, Untersuchg. mit Polarisationsoptik, Wintergerst. R. 135, 188

Latex, Füllstoffe im thermosiblen —, Belmas. R. 135, 119
— Koagulierung durch Zinksulfat, Thirion, R. 135, 119
Leitz-Phasenkontrasteinrichtung mit Kondensor nach Heine Anwendungsmöglichkeiten, Gottschewski. R. 135, 188
Licht- und Elektronenmikroskop, Methode zum Vergleich desselben Objektes, Duhm u. Gönnert. R. 135, 183
Liesegangsche Ringe durch Azotobakter. Tschapek u. Giambiagi. W. K. 135, 47

Magnesium-Al-Silikat, polymorph. Struktur. Nelson u. Roy. T. 135, 54
Makromolekeln einheitl. Größe, Synthese, Kern und Thomas. R. 135, 60
Mechanische Spektren, Zerlegung u. thermodyn. Deutung, Staverman. O. 134, 189
Medizinische Chemie, photometrische Meth., Fretwurst und Maennchen. B. 135, 58
Melanoidine. Luers. R. 135, 63
Membranfilter, elektronenmikroskop. Untersuchg. nach Filtrationen, Helmcke. O. 135, 105
— neue Erkenntnisse über Aufbau, Helmcke. O. 135, 29
— zur Kenntnis der Hohlraumsysteme, Maier und Beutelspacher. O. 135, 10
— unregelmäßige Strukturen im Feinbau. Helmcke. O. 135, 101
Mikrofiltration durch Wollfilter, Kane R. 135, 64

Modelle, für plast.-elast. Verhalt., Jenckel. R. 134, 47
Montmorillonit, Kolloidchemie, Hauser. T. 135, 53
— Komplexe mit org. Stoffen, Byrne. T. 135, 52
— u. Nontronit, Osthaus. T. 135, 55
— Thermodyn. d. Ionenaustausches, Thomas. T. 135, 55

Nontronit u. Montmorillonit, Osthaus. T. 135, 55
Nylon, Übergang v. dispers. u. wasserlösl. Farbstoffen, Daruwalla u. Turner. R. 135, 123
— verallgemeinerte Kriechkurven, Catsiff, Alfiey u. a. R. 135, 187
Nylonfasern mech. Verh. im gedrehten Zustd., Hammerle u. Montgomery. R. 135, 61

Oberflächengröße feiner Pulver, Bestimmg., Landt. O. 135, 91
Oberflächenstruktur des Wassers, Weyl. R. 135, 117
Oberflächenunterschg. mit Geiger-Spitzenzähler bei Zerkleinerungsvorg. Kramer. R. 135, 116
Organische Chemie, analytische Methoden, Müller, Bayer, Meerwein u. a. B. 135, 57
— — Einführung, Diels. B. 135, 57

Paeonia-Blüte, zellphysiolog. Verh., Bancher. R. 135, 62
Papier-Chromatographie; Analyse anorganischer Verbindg., Tewari. O. 135, 159
— Tewari. W. K. 135, 186
Paramagnetische Relaxation, van der Marel. O. 134, 32
Paul-Ehrlich-Institut, Arbeiten, Prigge. B. 135, 58
Perlonseide, Verstreckung u. phys. Eigenschaften, Böhringer. R. 135, 121
Photometrische Methoden in mediz. Chemie, Fretwurst und Maennchen. B. 135, 58
Plasmolytikumwechsel-Effekt, Casari. R. 135, 62
Plastisch-elastisches Verhalten, Verwendung v. Modellen, Jenckel. O. 134, 47
Platzwechsel u. Relaxation, Müller. O. 134, 207
Polarisationsoptik bei Untersuchg. v. Kunstharzteilen, Wintergerst. R. 135, 188
Polymerisation ungesättigter Verbindgen., Auslösung durch Wasserstoff, Kern und Quast. R. 135, 60
Polystyrol, thermische Ausdehnung mit Hilfe von Diffusionsgradientenmeth., Gordon und Macnab. R. 135, 58
Polystyrole, Molekulargewicht u. Viskositätszahl, Kern und Rugenstein. R. 135, 60
Proteine, Neurath und Bailey. B. 135, 115
Pulver, Bestg. d. Oberflächen-Größe. Landt. O. 135, 91

Quarternäre Ammoniumverbindg., in Bier, Eeckhaut. R. 135, 63

Radiokolloide Eigenschaften v. Silber 111, Schweitzer und Nehls. R. 135, 118
Rauch- u. Nebelsäulen, Sinkgeschwindigkt. d. oberen Grenze, v. Eichborn. W. K. 135, 49
Reaktionskinetik, Umkristallisation in heterodispersen Syst., Imre u. Nagy. O. 135, 161
Relaxation, mechanische, einfache Systeme, Kneser. O. 134, 20
— u. Platzwechsel, Müller. O. 134, 207
Relaxationserscheinungen, mechanisch, an Hochpolymeren, Schmieder u. Wolf. O. 134, 149
— thermodyn. Theorie u. ihr Zusammenhang mit Nachwirkgstheorie, Meixner. O. 134, 3
Relaxationsprozesse, statistische Behandlung, Kubát. O. 134, 197
Relaxationsspektren, rheolog. Verteilungsfunktion, Gross. O. 134, 65
Relaxationsvorgänge, ferromagnet., Feldtkeller. O. 134, 39
Relaxationszeiten bei Kernresonanzmessungen, Krüger. O. 134, 93
Reyon, Bestimmg. der Mikrokristallit-Größe durch Kleinwinkel-Röntgenstr., Heyn. R. 135, 187
Rheologie der Klebstoffe, Narayanamurti u. Handa. O. 135, 140
Röntgenanalyse v. Bodenkolloiden, Ton-Salz-Pasten, Barshad. T. 135, 51
Rückprallversuch, Stoffbeanspruchg. u. innere Dämpfg., Schreuer. O. 135, 107

Schaummessung, Methodik, Kolbach und Schilfarth. R. 135, 63
Schichten, gemischt, u. Basenaustausch, Ormsby u. Sand. T. 135, 55
Schutzkolloidteile, in Silberchloridhydrosolen, Evva. O. 135, 136
Schwefel, Purpurschwefel, neue allotrope Form, Rice und Sparrow. R. 135, 59
Seeigelei, Plamamembran-Zustand, Kriszat. R. 135, 188
Serpentin, (Orthoantigorit). Röntgenuntersuchg., Brindley. T. 135, 51
Silberchloridhydrosole, Schutzkolloidhülle, Evva. O. 135, 136
Silber-Dichroismus an Amyloidkomplexen, Pfeiffer. R. 135, 119
Silberselenit-Dispersionen, durch Gelatine geschützt, Salvinien und Combet. R. 135, 60
Silikate, hydrothermale Zersetzg., Frederickson u. Cox, jr. T. 135, 52
Silikatschichtengitter Chloritoid, Brindley u. Harrison. T. 135, 52
Sorption von Mischungen, binäre Gasgemische u. Zeolithe, Barrer und Robins. R. 135, 117
— organ. Moleküle an Chabazit, Barrer u. Brook. R. 135, 117
Spannungsoptik, Fortschritte, Föppl. R. 135, 124

Spektrale Analyse, Temperatur- u. Frequenzdispersionen, Superposition, Müller. O. 134, 77
Spektren, mechanische; Zerlegg. u Deutung, Staverman. O. 134, 189
Stahl, Zwischenstufenumwandlg., Greulich. W.K. 135, 48
Statistik kleiner Teilchen, Herdan und Smith. B. 135, 115

Teilchen-Statistik, Herdan und Smith. B. 135, 115
Temperaturkoeffizient der Viskosität von Flüssigkeiten, Baum. O. 135, 176
Textilfärbung, Einheitstheorie, Boulton. R. 135, 123
Textilfasern, elektrokinetisch, v. Stackelberg, Kling u. a. O. 135, 67
— mech. Konditionierg., Susich. R. 135, 61
Textilien, Bedrucken v. Nylon, Daruwalla u. Surner. R. 135, 123
— Reinigen, Fong u. Lundgren. R. 135, 123
Ton, Mechanismus d. Deformation, Buessem und Nagy. T. 135, 52
— u. tonähnliche Mineralien, thermogravimetr. Anal., Mielenz, Schieltz u. a. T. 135, 54
Tone, Halloysit-Kaolinit, Sand und Ormsby. T. 135, 56
— u. Tonmineralien, Hauser. T. 135, 51
Ton-Diagenese, Powers. T. 135, 55
Tonerdegele, Calvet, Boivinet u. a. R. 135, 118
Tonfraktionen aus Böden, mathemat. Analyse, Chu, Davidson u. a. T. 135, 52
Tonmineralien, Genese in pennsylv. Schiefertonen, Murray, T. 135, 54
— und Ionenaustausch-Kapazität, Hathaway und Caroll. T. 135, 53
— multifunktionelle Ionisation, Marshall. T. 135, 53
Tonteilchen in wäßrigen Suspensionen, Größenbestimmg. durch Röntgenstrahl., West. R. 135, 124
Ultraschalluntersuchg. von Thoriumphosphat-Gallerten, Srivastava, Prakash u. a. R. 135, 118
Ultraschallwellen, zum Färben, Alexander und Meek. R. 135, 122
— Wirkung auf Emulsionspolymerisation Vinylazetat II, Sata u. Harisaki. O. 135, 182

Verwitterung, Beziehg. zur Bindungsenergie, Graham. T. 135, 53
Viskosität von Flüssigkeiten, Temperaturkoeffizient der —, Baum. O. 135, 176

Waschvermögen v. Textilhilfsmitt., Fremdstoffe auf Textilien, Götte. R. 135, 122
Wasser, Oberflächenstruktur, Weyl. R. 135, 117
— schweres; infrarote Spektra auf Silikagel adsorb., Pimentel, Garland u. a. R. 135, 59
Wasserdampfdurchlässigkt. u. Struktur filmbildender Polymerer, Morgan. R. 135, 121
Wasserstoff-Beidellit, lösl. Kieselsäure, Woodruff. T. 135, 56
Wolchonskoit, amerik. Vorkommen, McConnell. T. 135, 56
Wolle, Veredlg. durch synthet. Polyamide, Jackson. R. 135, 121
— Waschechtheit v. Färbungen d. chem. Modifiz., Alexander. R. 135, 61
Wuchtförderer u. Wuchtsiebe, Stoff. R. 135, 64

Zellstoff-Wasser, Zustandsdiagramm, Dannies. R. 135, 60
Zellulose, Carboxymethylzellulose (freie Säure), Dieckman, Jarrel u. a. R. 135, 118
— Fraktionierung, Scott. R. 135, 118
— (Hydrat-Z.) Fasern, Drisch und Soep. R. 135, 120
— rasche Acetylierung imprägnierter —, Thomas. R. 135, 119
Zeolithe, Sorption binär. Gasgemische, Barrer und Robins. R. 135, 117
Zerkleinerungsvorgänge, Oberflächenbestg. mit Geigerzähler, Kramer. R. 135, 116

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Demnächst erscheint:

Staube, Gase, Dämpfe

Im Auftrage der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz e.V., der Werkärztlichen Arbeitsgemeinschaft, der Arbeitsgemeinschaft der Sicherheitsingenieure, der Arbeitsgemeinschaft der Staatlichen Gewerbeärzte, der Bundesbahnärzte und des Vereins Deutscher Ingenieure

herausgegeben von

Dr. **Johannes Loskant**
Frankfurt/M.-Höchst

Dr. **Edwart Mager**
Freiburg i. Br.

(Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz, Band 2)

Etwa XII, 250 Seiten mit ca. 40 Abbildungen. 1954. Kart. ca. DM 20,—

Aus dem Inhalt:

Die physikalischen Begriffsbestimmungen von Stauben, Gasen, Dämpfen (K. Hoffmann - Frankfurt/M..Höchst).
Gesundheitsgefährdung durch Staube, Gase, Dämpfe im Arbeitsraum (H. Oettel – Ludwigshafen).
Die Beseitigung von Stauben, Gasen, Dämpfen in gewerblichen Betrieben (H. Koch – Soest).
Flüchtige Salpetersäureester (W. Vogel - Haiger).
Insektizide Phosphorsäureester (E 605 etc.) (W. Wirth – Wuppertal-Elberfeld).
Inhalierte krebserzeugende Stoffe (M. Bauer – Heidelberg).
Benzolschädigung, ihre Vorbeugung und Therapie (H.-G. Zeyer – Hamm).
Moderne Mahl- und Zerkleinerungsanlagen zur Erzeugung staubförmiger Arbeitsgüter (F. Schiller – Düsseldorf).
Neuzeitliche Entstaubungsanlagen (W. Barth – Karlsruhe).
Staubbeseitigung in Zementfabriken (A. Löbner – Berlin).
Einsatzbedingungen für technische Prüf- und Warngeräte für Gase und Dämpfe (F. Bangert – Lübeck).
Staubmeßgeräte und ihre Anwendung in der Praxis (D. Hasenclever – Bonn).
Die Anwendung von Frischluftgeräten zur Verhütung von Staubkrankheiten (A. Lämmert – Bonn).
Die Gefahren der statischen Elektrizität in gewerblichen Betrieben (H. Freytag-Bonn).
Gefahren im Ofenbetrieb (H. Spitzer – Düsseldorf).
Nitrose Gase (E. Lederer – München).

Insgesamt 27 Vorträge sowie sämtliche Diskussionen

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Diesem Heft liegt ein Prospekt der **Verlags Chemie, GmbH., Weinheim a. d. B.**, bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr. Ing. **Hermann Schunck**, Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953. Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen)· Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwischen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Books on thermodynamics are so numerous that any author responsible for an addition to the long list must justify this action. One asks, before opening this book, whether it contains something that is not in its predecessors, or if it treats its subject with a different emphasis. Perusal of its contents gives a positive answer to both queries... More than 100 illustrations are included, and from the opening pages of the book to its end the reader is kept in close and wholesome contact with experimental facts. It is a lively, enthusiastic, and, in the reviewers's estimate, a successful exposition of the thermodynamic method of reference states to a variety of physicochemical themes... Dr. Schunck's book is doubly welcome. It is meritorious in itself, and it also signals a revival of post-war physical chemistry in Germany.

E. A. Moelwyn-Hughes in: Chemistry & Industry

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Demnächst erscheint:

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von DR. WERNER BRÜGEL

Physiker in den Badischen Anilin- und Sodafabriken Ludwigshafen a. Rh.

(Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. 61)

Etwa XII, 220 Seiten mit 141 Abb. 1954. Brosch. ca. DM 33,— Ganzl. ca. DM 35,—

Aus dem Inhalt: Einleitung — Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren — Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie — Praktische Ultrarotspektroskopie — Ergebnisse und Anwendungen — Literatur-, Namen- und Sachverzeichnis.

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff Darmstadt

Amerikanischer Konzern

sucht Verbindung mit wissenschaftlich arbeitenden Chemikern, die Interesse für die Gebiete der hochpolymeren Chemie und der Chemie der Gele haben und als Berater mitarbeiten können.

Unser Vertreter wird im August und September in Europa sein.

Angebote von Interessenten an Kolloid-Zeitschrift unter St A 401